GENER[illegible]
FEB 91[illegible]
UNIV[illegible]

I[illegible] No. 23—24.

[illegible]NAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 94.

ACHTER BIS ZWÖLFTES HEFT.

[illegible] 1918.

[illegible] BARTH.

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

141. Theodor Curtius: Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide 273

I. Hydrazid und Azid der Methyl- und der Isoamylmalonsäure. Nach Versuchen von Wilhelm Cäsar 289

II. Überführung von Äthylmalonsäureazid in Propionaldehyd und Umwandlung von Propionaldesin in 4-Methyl-5-Äthylpyrazolin. Bearbeitet von Heinrich Rechnitz 300

III. Hydrazid und Azid der Benzylmalonsäure. Nach Versuchen von Owen E. Mott 323

IV. Hydrazid und Azid der m-Xylylmalonsäure. Bearbeitet von Carlo Marangolo 331

V. Hydrazid und Azid der Penten-1, 1, 5, 5-tetracarbonsäure und der Tetramethylen-1, 1-dicarbonsäure. Bearbeitet von Gottfried Grandel 339

VI. Hydrazide und Azide der symm. Äthantetracarbonsäure. Bearbeitet von Hermann Thiemann 364

Autorenregister 388

Sachregister 386

Formelregister 390

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
durch Johann Ambrosius Barth in Leipzig, Dörrienstraße 16.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

141. Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide;

von

Theodor Curtius.

Wie ich im Verein mit meinen Schülern an zahlreichen Beispielen gezeigt habe, lassen sich Carbonsäuren mittels der Azide leicht in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren primären Amine überführen. Man esterifiziert die Säure, stellt aus dem Ester mit Hydrazinhydrat zunächst das Hydrazid und aus diesem weiter mit salpetriger Säure das Azid dar, kocht letzteres mit Alkohol oder Wasser und spaltet aus dem so entstehenden Urethan oder Harnstoff durch Erhitzen mit Säuren oder Destillieren mit Ätzkalk die betreffende alkylierte Base ab:[1])

$$R.CO.OH \rightarrow R.CO.OC_2H_5 \rightarrow R.CO.NH.NH_2 \rightarrow R.CO.N_3 \begin{cases} \nearrow R.NH.CO_2C_2H_5 \\ \searrow R.NH.CO.NH.R \end{cases} \begin{cases} \searrow \\ \nearrow \end{cases} R.NH_2.$$

Nach diesem ganz allgemeinen Verfahren liefern ferner zweibasische Säuren die entsprechenden Diamine[2]) und dreibasische Säuren die zugehörigen Triamine.[3])

Unter der Bezeichnung „Die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide“ seien alle die Fälle verstanden, bei denen infolge der besonderen Natur der betr. Säuren die Umwandlung nicht bei dem Ersatz der Carboxyl-

---

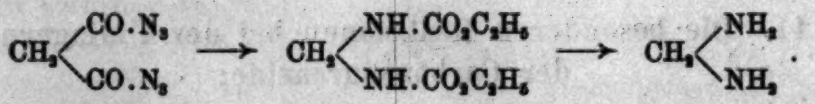
[1]) Ber. 27, 778 (1894); dies. Journ. [2] 50, 275 (1894); 52, 210 (1895); 58, 190 (1898); 64, 297, 314, 324, 401, 419 (1901); 89, 508 (1914).

[2]) Ber. 29, 1166 (1896); dies. Journ. [2] 52, 222 (1895); 54, 66 (1896); 62, 189, 212 (1900); 91, 1 (1915).

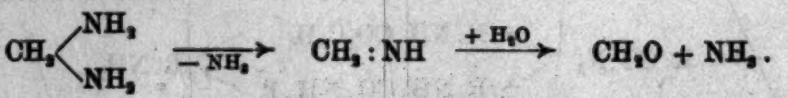
[3]) Dies. Journ. [2] 62, 232 (1900); 91, 39 (1915).

durch die Aminogruppe stehen bleibt, sondern weiter geht oder aber in anderem Sinne ohne die Zwischenstufen von Urethan bzw. Harnstoff und Amin verläuft.

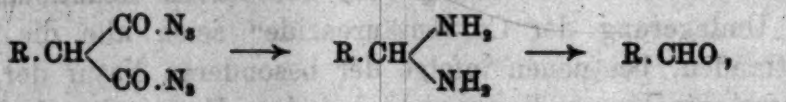
Einen derartigen besonderen Fall bilden zunächst solche mehrbasische Säuren, welche zwei Carboxyle an einem und demselben Kohlenstoffatom enthalten. So sollte z. B. Malonsäurediazid schließlich Methylendiamin liefern nach dem Schema:



Nun ist aber Methylendiamin eine sehr leicht zersetzliche Verbindung, die bisher nur als Dibenzoylderivat[1]) gefaßt werden konnte. Erst Knudsen[2]) ist es in neuester Zeit gelungen, durch Verseifung von Methylendiformamid, $CH_2(NH.CHO)_2$, mit starken Mineralsäuren in der Kälte Salze des Methylendiamins darzustellen, von denen sich das Chlorhydrat schon beim Lösen im Wasser rasch unter Entwicklung von Formaldehyd zersetzt. Man mußte darum erwarten, daß auch in obigem Falle das entstehende Methylendiurethan bei der Hydrolyse wohl zunächst Methylendiamin liefern, letzteres aber sogleich weiter in Formaldehyd und Ammoniak zerfallen würde; als Zwischenprodukt dürfte dabei vielleicht Methylenimid anzunehmen sein nach dem Schema:



Die Reaktion nimmt, wie ich schon früher kurz beschrieben habe, in der Tat den erwarteten Verlauf.[3]) In analoger Weise mußten monoalkylierte Malonsäuren bei der Umlagerung ihrer Azide die homologen Aldehyde,



dialkylierte Malonsäuren dagegen Ketone liefern; aus

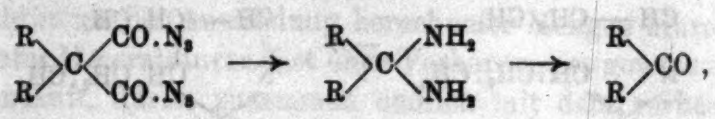
---

[1]) Einhorn, Ann. Chem. 343, 306 (1905); Curtius, dies. Journ. [2] 87, 534 (1913); 94, 124 (1916).

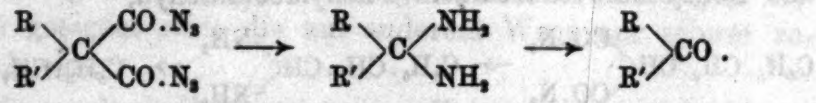
[2]) Ber. 47, 2698 (1914).

[3]) Dies. Journ. [2] 52, 225 (1895).

disubstituierten Malonsäuren mit zwei untereinander gleichen Alkylen sollten sich so einfache Ketone,

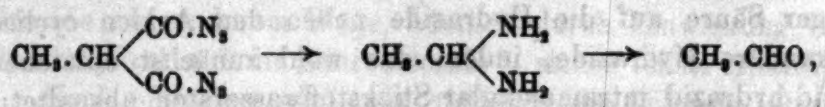


aus Malonsäuren mit zwei verschiedenen Alkylen aber gemischte Ketone erhalten lassen:

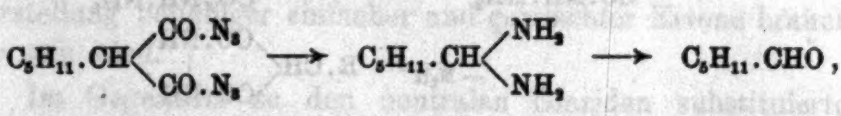


Schon vor längerer Zeit habe ich mit meinen Schülern eine Reihe derartiger Untersuchungen ausgeführt und gefunden, daß die Umlagerung der Azide monoalkylierter Malonsäuren in der Tat eine ebenso allgemein anwendbare Synthese von Aldehyden darstellt, wie diejenige von Mono- und Polyaminen aus den Aziden gewöhnlicher ein- und mehrbasischer Säuren.

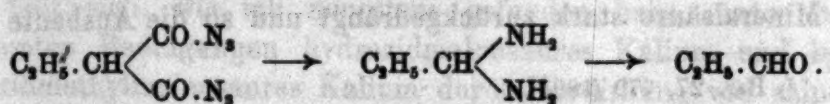
So hat Herr W. Cäsar in meinem Institut aus Methylmalonsäurediazid Methylformaldehyd oder Acetaldehyd,



und aus Isoamylmalonsäurediazid Isoamylformaldehyd oder Isobutylacetaldehyd gewonnen,



während Herr H. Rechnitz analog vom Äthylmalonsäurediazid zum Propionaldehyd gelangte:

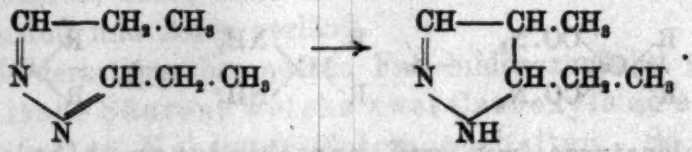


Propionaldehyd und Isobutylacetaldehyd wurden durch ihre Kondensationsprodukte mit Benzhydrazid,

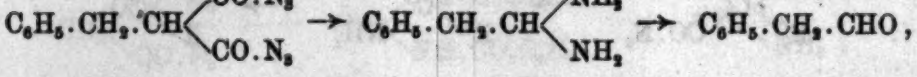
$C_2H_5.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5$ und $C_5H_{11}.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5$,

charakterisiert. Das aus Propionaldehyd und Hydrazinhydrat dargestellte Propionaldazin wurde endlich nach dem Verfahren

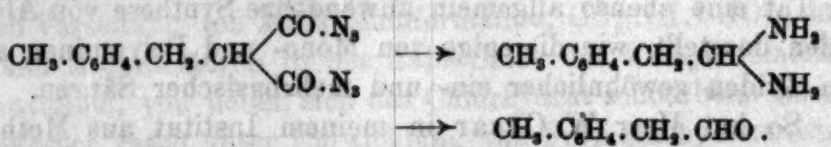
von Försterling und mir[1]) in 4-Methyl-5-äthylpyrazolin umgelagert:[2])



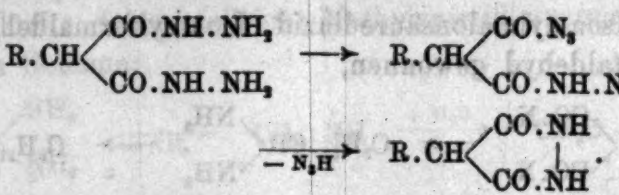
In gleicher Weise habe ich dann mit Herrn O. E. Mott aus Benzylmalonsäurediazid Phenylacetaldehyd,



und mit Herrn C. Marangolo aus m-Xylylmalonsäurediazid (m-Methylbenzylmalonsäurediazid) den bisher noch unbekannten m-Phenylacetaldehyd gewonnen:



In beiden Fällen erhält man bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Hydrazide neben den Aziden cyclische sekundäre Hydrazide, indem das wohl zunächst entstehende Azid-hydrazid intramolekular Stickstoffwasserstoff abspaltet:



Wie ich neuerdings gefunden habe, wird diese störende Nebenreaktion durch die Anwesenheit eines großen Überschusses an Mineralsäure stark zurückgedrängt und so die Ausbeute an

[1]) Ber. 27, 770 (1894).

[2]) Siehe auch Franke, Mon. 20, 847 (1899). Wenn Franke dort in der von ihm näher studierten analogen Umlagerung des Isobutyraldazins in 4,4-Dimethyl-5-isopropylpyrazolin einen Widerspruch gegen die früher von Zinkeisen und mir ausgesprochene Regel [dies. Journ. [2] 58, 311 (1898)] über die Umlagerung von Azinen in Pyrazoline erblicken zu müssen glaubt, so übersieht er dabei, daß die betreffende Regel überhaupt nur für Ketazine, nicht aber für Aldazine aufgestellt wurde.

Azid entsprechend erhöht. Da weiter auch die Spaltung der Urethane im Gegensatz zu den alten Versuchen nach neueren Beobachtungen bei Anwendung berechneter Mengen hinreichend verdünnter Mineralsäuren fast ohne Verharzung so gut wie quantitativ verläuft, dürfte zusammen endlich mit dem verbesserten Verfahren von Leuchs[1]) zur Gewinnung monoalkylierter Malonsäureester die Synthese von Aldehyden mittels der Azidreaktion auch zur praktischen Darstellung solcher Verbindungen vorzüglich geeignet sein, die auf anderem Wege nur schwer zugänglich sind.

Die analoge Gewinnung von Ketonen aus dialkylierten Malonsäuren bot dadurch Schwierigkeiten, daß die betreffenden Äthylester nur äußerst schwer oder überhaupt nicht mit Hydrazinhydrat in Reaktion traten. Die Hydrazidbildung bleibt bei diesen Estern in ganz gleicher Weise aus, wie dies für die Amidbildung von E. Fischer und Dilthey[2]) beobachtet wurde. Im übrigen dürfte aber auch hier, wie bei der Darstellung der Amide[3]), die Verwendung der Methyl- an Stelle der Äthylester zum Ziele führen; ferner werden die gesuchten Hydrazide auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Säurechloride[4]), sicher leicht erhältlich sein. Noch einfacher wird man vielleicht die Chloride mittels Natriumazid unmittelbar in die Azide verwandeln können, und so zweifle ich nicht daran, daß die Azidreaktion auch für die Darstellung beliebiger einfacher und gemischter Ketone brauchbar sein wird.

Im Gegensatz zu den neutralen Diaziden substituierter Malonsäuren und der Malonsäure selbst liefern die sauren Monoazide (Azidsäuren) in „normaler Reaktion“ α-Aminosäuren. So läßt sich, wie ich neuestens gefunden habe, unter bestimmten Bedingungen hydrazidmalonsaures Kalium und hydrazidmethylmalonsaures Kalium durch Einwirkung von salpetriger Säure und freiwillige Hydrolyse in einer Operation

---

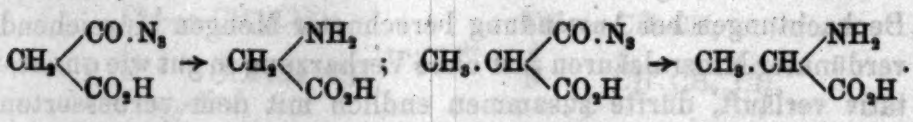
[1]) Ber. 44, 1507 (1911).

[2]) Ber. 35, 844 (1902).

[3]) H. Meyer, Mon. 27, 31 (1906).

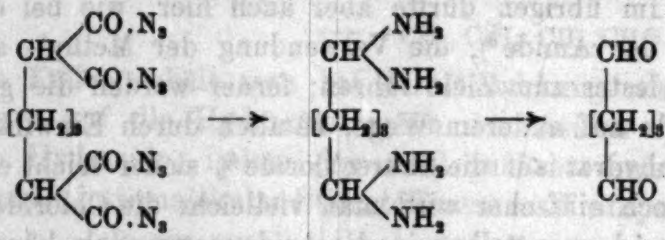
[4]) Vgl. dazu Bredt, Chem.-Ztg. 35, 765 (1911); dies. Journ. [2] 89, 228 (1914).

und mit guter Ausbeute in Glykokoll bzw. α-Alanin überführen:[1])



Über diese Versuche werde ich an anderer Stelle näher berichten, und ich führe sie nur deshalb hier an, weil sie uns zeigen, wie mannigfaltig die Azidreaktion gerade in der Malonsäurereihe sich gestalten läßt, wie sie außer zur Gewinnung von Aldehyden und Ketonen nun auch noch zur Darstellung von α-Aminosäuren jeder gewünschten Konstitution benutzt werden kann.

Auf meine Veranlassung hat weiter Herr G. Grandel die Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure sowie die Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure der Azidreaktion unterworfen; wie erwartet, lieferte das Tetraazid der ersteren Glutardialdehyd,



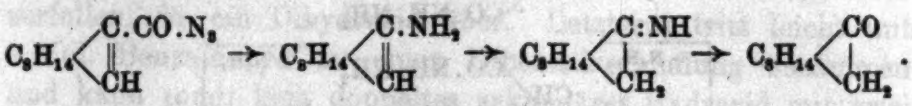
das Diazid der letzteren dagegen ein ringförmiges Keton, das Ketotetramethylen oder Cyclobutanon:

Eine besonders interessante Synthese eines cyclischen Ketons, des Epicamphers (β-Camphers), mittels der Azidreaktion hat Bredt[2]) vor einigen Jahren beschrieben. Er ging dabei nicht, wie im obigen Fall, von einer Dicarbonsäure mit zwei Carboxylen an einem Kohlenstoffatom, sondern von einer ungesättigten Monocarbonsäure aus, welche eine Doppelbindung in Nachbarstellung zum Carboxyl enthält, der Bornylen-3-car-

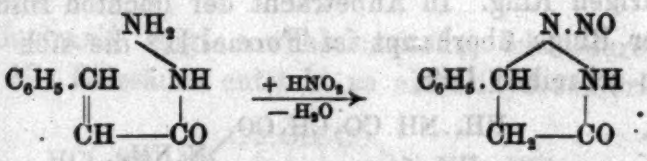
[1]) Curtius, Z. angew. Chem. 27, III, 613 (1914); Chem.-Ztg. 38, 1121 (1914); dies. Journ. [2] 92, 78 (1915).

[2]) Chem.-Ztg. 35, 765 (1911); dies. Journ. [2] 89, 209 (1914).

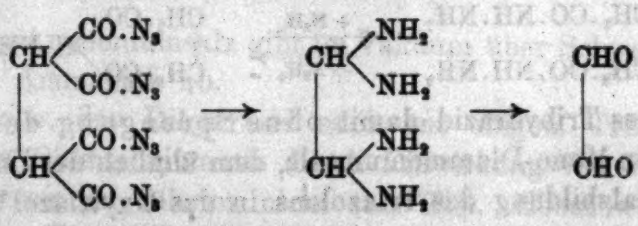
bonsäure; das aus dem Azid dieser Säure entstehende Urethan gibt mit Salzsäure unmittelbar reinen Epicampher in vorzüglicher Ausbeute:



Auffallend ist dabei die glatte Entstehung des Azids aus dem Hydrazid in üblicher Weise mit salpetriger Säure, während das analoge Zimtsäureazid nur auf anderem Wege, durch Umsetzung des Chlorids mit Natriumazid[1]), erhältlich ist. Wie nämlich Muckermann[2]) gezeigt hat, liefert Zimtsäurehydrazid mit salpetriger Säure statt des erwarteten Azids in ganz anders verlaufender Reaktion unter Ringschluß 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon:



Zu recht bemerkenswerten Ergebnissen führte eine Untersuchung, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn H. Thiemann über die Hydrazide und Azide der sym. Äthantetracarbonsäure ausgeführt habe. Diese Säure gibt zunächst in normaler Weise ein in Wasser schwer lösliches Tetrahydrazid und weiter ein sehr explosives Tetraazid, welch letzteres bei der Umlagerung, wie erwartet, Glyoxal liefert:

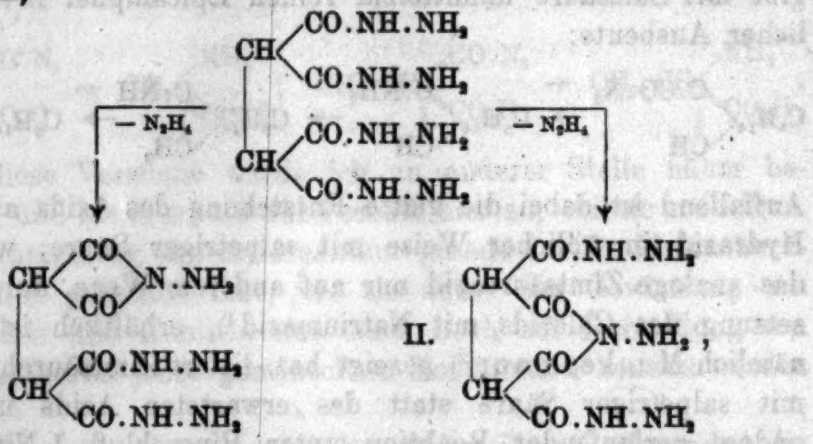


Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid ist gegen Wasser äußerst empfindlich und spaltet damit, schon in der Kälte langsam, 1 Mol. Hydrazin ab unter Bildung eines Trihydrazids, das sich leicht mit 3 Mol. Benzaldehyd kondensiert. Von den

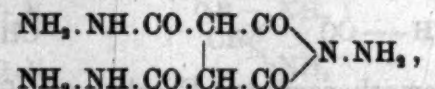
---

[1]) Forster, Journ. Chem. Soc. 95, 437 (1909).
[2]) Ber. 42, 3449 (1909); dies. Journ. [2] 83, 513 (1910).

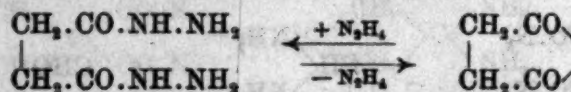
beiden hiernach für das Trihydrazid in Betracht kommenden Formeln,



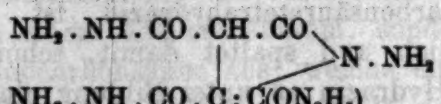
enthält Formel I einen viergliedrigen, Formel II dagegen einen fünfgliedrigen Ring. In Anbetracht der leichten Bildung fünfgliedriger Ringe überhaupt ist Formel II, die sich übersichtlicher so schreiben läßt,



von vornherein als die wahrscheinlichere zu betrachten. Das Trihydrazid enthält somit einen am Stickstoffatom amidierten Succinimidring, und seine Entstehung entspricht ganz der Bildung von N-Aminosuccinimid aus Succindihydrazid beim Kochen mit Wasser[1]); während N-Aminosuccinimid aber mit Hydrazinhydrat in Succindihydrazid zurückverwandelt wird,



gibt obiges Trihydrazid damit ohne Sprengung des Ringes einfach ein Mono-Diammoniumsalz, dem ähnlich der Umlagerung bei der Salzbildung des Triazolons in das Oxytriazol[2]) folgende Formel

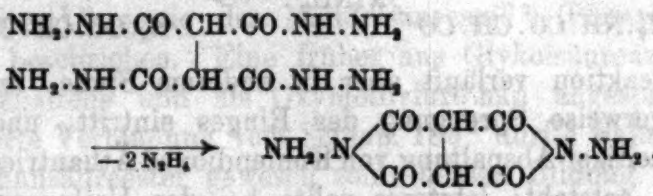


zukommen dürfte.

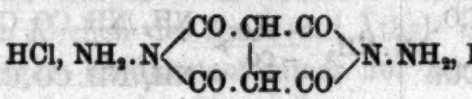
---

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 92, 81 (1915); vgl. auch 94, 89 (1916).
[2]) Curtius u. Bockmühl, Ber. 43, 2441 (1910).

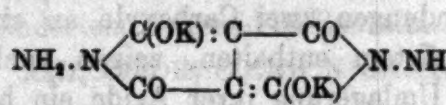
Bei Einwirkung von Jod oder Brom auf Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid geht dieses unter Abspaltung von 2 Mol. Hydrazin, die natürlich sofort unter Stickstoffentwicklung weiter zerfallen, in ein Dihydrazid über. Letzteres tritt leicht mit 2 Mol. Benzaldehyd zu einer Dibenzalverbindung zusammen und kann somit kein doppeltes sekundäres Hydrazid mit zwei $(NH.NH)''$-Gruppen sein, sondern muß zwei $(N.NH_2)''$-Reste enthalten. Seine Entstehung aus dem Tetrahydrazid ist somit folgendermaßen zu formulieren:



Dieses Dihydrazid zeigt sowohl basische, wie saure Eigenschaften. Mit Salzsäure entsteht so ein Dihydrochlorid,

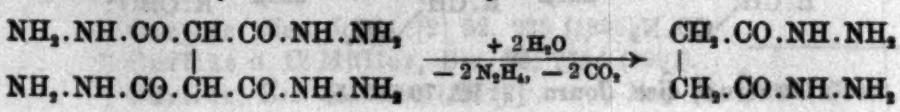


das aber schon beim Lösen in wenig Wasser dissoziiert. Andererseits erhält man mit Basen beständige, gelbe Salze, wie das Bis-Diammoniumsalz und Di-Kaliumsalz,

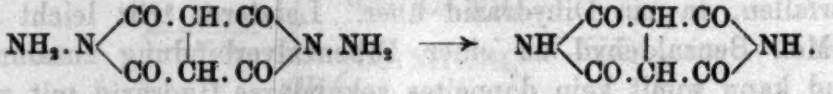


nur das Bis-Ammoniumsalz gibt im Vakuum über Schwefelsäure allmählich Ammoniak ab.

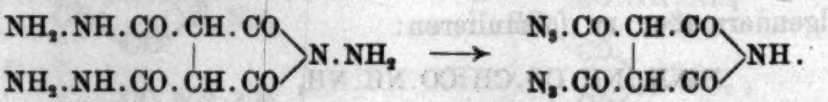
Versuche, das Dihydrazid auch aus obigem Trihydrazid bzw. dessen Diammoniumsalz durch Einwirkung von Jod oder Brom zu gewinnen, führten nicht zum Ziel. Ebensowenig gelang es, das Tetrahydrazid durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf höhere Temperatur direkt in das Dihydrazid überzuführen; hierbei wurde nämlich außer Hydrazin auch Kohlendioxyd abgespalten und so statt des erwarteten Äthantetracarbonsäuredihydrazids Succindihydrazid erhalten:



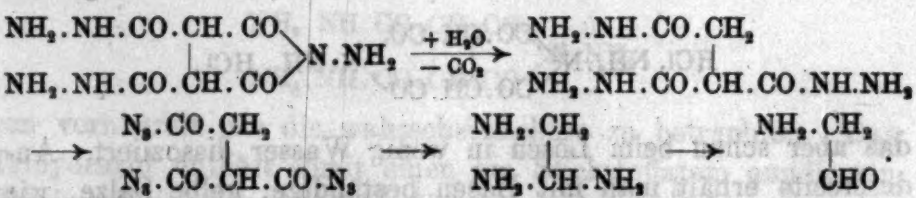
Gleichwie N-Aminosuccinimid mit salpetriger Säure in Succinimid übergeht[1]), so gibt obiges Dihydrazid das entsprechende Diimid, das Äthantetracarbonsäurediimid,



In analoger Weise sollte Äthantetracarbonsäuretrihydrazid ein Imiddiazid liefern:

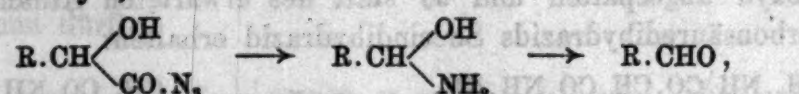


Die Reaktion verläuft aber in anderem Sinne, indem merkwürdigerweise Sprengung des Ringes eintritt, und so unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd Äthantricarbonsäuretriazid entsteht; letzteres sollte bei der Umlagerung Aminoacetaldehyd liefern, doch wurde die Reaktion nicht weiter verfolgt:



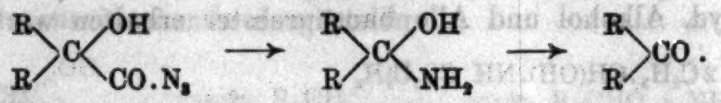
Außer solchen Carbonsäuren, welche wie die bisher betrachteten Verbindungen zwei Carboxyle an einem und demselben Kohlenstoffatom enthalten, zeigen auch die α-Oxysäuren bei der Umlagerung ihrer Azide ein besonderes Verhalten.

Bei der üblichen Behandlung der Azide mit Alkohol oder Wasser sollte nach dem gewöhnlichen Reaktionsverlauf auch hier zunächst ein Urethan bzw. Harnstoff und durch deren Hydrolyse ein α-Oxyamin entstehen, welch letzteres aber unter Abspaltung von Ammoniak leicht weiter zerfallen dürfte. Das Endergebnis wäre somit, wenn die alkoholische Hydroxylgruppe an einem primären oder sekundären Kohlenstoffatom steht, ein Aldehyd,



[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 92, 79 (1915).

falls dieselbe aber tertiär gebunden ist, ein Keton:



Glykolsäureazid konnte so Formaldehyd liefern nach dem Schema:

$$CH_2(OH).CO.N_3 \longrightarrow CH_2(OH).NH.CO_2C_2H_5$$
$$\longrightarrow CH_2(OH).NH_2 \longrightarrow CH_2O.$$

Von Aziden der α-Oxysäuren wurden bisher nur das Glykolsäureazid[1]) sowie das Mandelsäureazid[2]) (Phenylglykolsäureazid) beschrieben. Eine früher aus Glykolsäureazid und Alkohol erhaltene und als Oxymethylurethan angesprochene krystallisierte Verbindung vom Schmp. 189° dürfte wahrscheinlich Allophansäureester gewesen sein, dessen Bildung bei der Zersetzung von α-Oxysäureaziden später mehrfach beobachtet wurde; bei neueren Versuchen über Glykolsäureazid konnte so kein fester Körper mehr erhalten werden, vielmehr entstanden beim Kochen des Azids mit Äthyl- oder Methylalkohol und nachherigem Eindunsten immer nur geringe Mengen nach Formaldehyd riechender Sirupe.[3])

Während Glykolsäureazid eine feste, gut krystallisierende Verbindung bildet, geht das ölige Mandelsäureazid schon bei der Darstellung partiell in Benzaldehyd über, welch letzterer sich mit unverändertem Hydrazid zu Benzalmandelsäurehydrazid,

$$C_6H_5.CH(OH).CO.NH.N{:}CH.C_6H_5,$$

kondensiert. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung des Azids mit Alkohol erhält man nicht das erwartete Urethan, sondern Benzaldehyd und Allophansäureester,

$$NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5.$$

Die Bildung dieses Esters haben C. Müller und ich[4]) so zu deuten versucht, daß entweder auf das intermediär entstehende Urethan ein zweites Molekül Azid einwirkt unter Bildung von Benzaldehyd, Allophansäureester und Stickstoff,

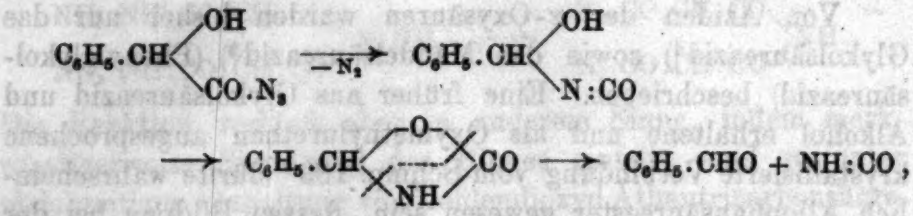
$$C_6H_5.CH(OH).NH.CO_2C_2H_5 + C_6H_5.CH(OH).CO.N_3$$
$$= 2C_6H_5.CHO + NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5 + N_2,$$

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 52, 225 (1895).
[2]) Curtius u. C. Müller, Ber. 34, 2794 (1901).
[3]) Curtius, Ber. 45, 1080 (1912). [4]) Ber. 34, 2795 (1901).

oder daß 2 Mol. Urethan miteinander reagieren und so Benzaldehyd, Alkohol und Allophansäureester erhalten werden:

$$2C_6H_5.CH(OH).NH.CO_2C_2H_5 = 2C_6H_5.CHO + C_2H_5OH + NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5.$$

Eine andere Erklärung hat neuerdings G. Schroeter[1]) gegeben; danach zerfällt das Azid in Stickstoff, Benzaldehyd und Isocyansäure,



welch letztere sodann mit Alkohol in bekannter Weise[2]) Allophansäureester liefert:

$$NH:CO + C_2H_5.OH \rightarrow NH_2.CO_2C_2H_5 \xrightarrow{+NH:CO} NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5.$$

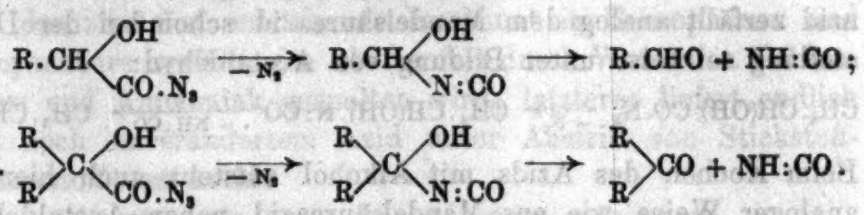
Diese zuerst von Schroeter ausgesprochene Vermutung wird durch alle weiteren Untersuchungen bestätigt, die ich im Verein mit meinen Schülern über die Azide von α-Oxysäuren ausgeführt habe, indem es uns in keinem Falle gelang, bei der Zersetzung der Azide mit Alkohol normale Urethane darzustellen, sondern statt ihrer sofort die betreffenden Aldehyde bzw. Ketone sich bildeten, während daneben in allen von uns untersuchten Fällen, von einer einzigen leicht zu erklärenden Ausnahme abgesehen (vgl. S. 287), stets nur Allophansäureester erhalten wurde. Auch bei der Einwirkung von Wasser auf die Azide entstanden direkt Aldehyde bzw. Ketone.

Man kann somit die Regel aufstellen: α-Oxysäureazide oder vielmehr die auch hier, wie immer bei der Umlagerung von Carbonsäureaziden, wohl zunächst entstehenden Isocyanate liefern ohne die Zwischenstufe von Urethanen oder Harnstoffen unmittelbar durch freiwilligen Zerfall Aldehyde bzw. Ketone neben Isocyansäure. Der wahre Verlauf der Reaktion wird also nicht

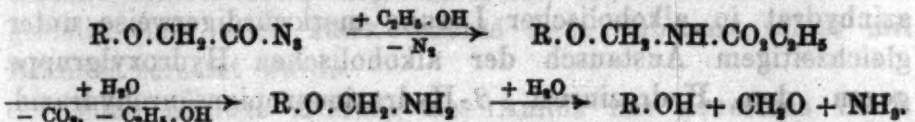
---

[1]) Chem.-Ztg. 32, 933 (1908); Z. angew. Chem. 21, 2117 (1908).
[2]) Liebig u. Wöhler, Pogg. Ann. 20, 396 (1830).

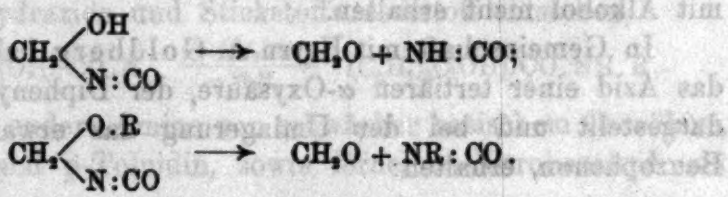
durch das zuerst angenommene Schema (S. 282 u. 283), sondern durch das nachstehende dargestellt:



Anders die Azide von Äther-α-oxysäuren. Wie ich in Gemeinschaft mit Herrn B. van der Laan gefunden habe, liefern Alkylätherglykolsäureazide mit Alkohol zwar keine krystallinischen, aber ganz beständige normale Alkoxymethylurethane, die erst bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren Formaldehyd abspalten, indem das zunächst entstehende Alkoxymethylamin (Alkyl-aminomethyl-äther) sofort weiter in den betreffenden Alkohol, Formaldehyd und Ammoniak zerfällt:



Dieser Unterschied im Verhalten des Glykolsäureazids und der Azide der Alkylätherglykolsäuren beruht offenbar auf der verschiedenen Beständigkeit der betreffenden Isocyanate: Bei der Glykolsäure zerfällt das Isocyanat spontan unter Wanderung des Hydroxylwasserstoffs zum Stickstoff in Formaldehyd und Isocyansäure, bei den Alkylätherglykolsäuren dagegen ist das Isocyanat beständig, da hier zum analogen Zerfall die Loslösung des Alkyls vom Äthersauerstoff erforderlich wäre, eine solche aber nur schwer oder überhaupt nicht erfolgen dürfte:



Bei Gegenwart von Alkohol geht so das Isocyanat natürlich in das Urethan über.

Herr D. Aufhäuser hat dann in meinem Institut bei einer weiteren α-Oxysäure der Fettreihe, der α-Milchsäure, die

Azidumlagerung näher studiert und zugleich auch die β-Milchsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen. α-Milchsäureazid zerfällt analog dem Mandelsäureazid schon bei der Darstellung teilweise unter Bildung von Acetaldehyd:

$$CH_3.CH(OH).CO.N_3 \xrightarrow{-N_2} CH_3.CH(OH).N{:}CO \xrightarrow{-NH:CO} CH_3.CHO.$$

Beim Kochen des Azids mit Alkohol entsteht auch hier in analoger Weise wie aus Mandelsäureazid neben Acetaldehyd Allophansäureester. Aus β-Milchsäureazid, in welchem ja Hydroxyl und Carboxyl an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, sollte wieder in „normaler Reaktion" ein beständiges β-Oxyamin, das bekannte Oxäthylamin, hervorgehen:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CO.N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array}.$$

Der nur schwer erhältliche β-Milchsäureester gab mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung merkwürdigerweise unter gleichzeitigem Austausch der alkoholischen Hydroxylgruppe gegen den Hydrazinrest β-Hydrazinopropionsäurehydrazid, während in wäßriger Lösung vorwiegend β-Milchsäurehydrazid erhalten wurde:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO.NH.NH_2 \end{array} \longleftarrow \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CO_2C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.CO.NH.NH_2 \end{array}.$$

Letzteres, das leider nur in kleinen Mengen zur Verfügung stand, lieferte bei der Azidreaktion an Stelle des erwarteten Oxäthylamins eine in Wasser unlösliche Verbindung, welche aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden konnte. Allophansäureester wurde beim Kochen des β-Milchsäureazids mit Alkohol nicht erhalten.

In Gemeinschaft mit Herrn A. Goldberg habe ich weiter das Azid einer tertiären α-Oxysäure, der Diphenylglykolsäure, dargestellt und bei der Umlagerung das erwartete Keton, Benzophenon, erhalten:

$$(C_6H_5)_2C(OH).CO.N_3 \xrightarrow{-N_2} (C_6H_5)_2C(OH).N{:}CO \xrightarrow{-NH:CO} (C_6H_5)_2CO.$$

Das leicht zersetzliche Azid gibt beim Erwärmen mit Alkohol Benzophenon und Diphenylglykolamid; dabei entwickeln sich außer Stickstoff auch Kohlensäure und etwas Stickstoffwasserstoff.

Auch beim Kochen mit Wasser werden die gleichen Produkte erhalten. Die Bildung des Amids ist wohl so zu erklären, daß das zunächst entstehende Isocyanat in Benzophenon und Isocyansäure zerfällt, die aber sofort durch Wasser in Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird; letzteres liefert endlich mit noch unverändertem Azid unter Austritt von Stickstoffwasserstoff das Amid:

$$(C_6H_5)_2C(OH).CO.N_3 \xrightarrow{-N_2} (C_6H_5)_2C(OH).N{:}CO$$

$$\longrightarrow (C_6H_5)_2CO + NH{:}CO; \quad NH{:}CO \xrightarrow{+H_2O} NH_3 + CO_2;$$

$$(C_6H_5)_2C(OH).CO.N_3 \xrightarrow[-N_3H]{+NH_3} (C_6H_5)_2C(OH).CO.NH_2.$$

Daß hier im Gegensatz zu den Aziden sekundärer α-Oxysäuren auch beim Kochen mit Alkohol kein Allophansäureester gebildet wird, ist vermutlich nur auf die gleichzeitige Anwesenheit von Wasser zurückzuführen, da nicht wie gewöhnlich die trockne ätherische Lösung des Azids, sondern die frisch dargestellte und noch stark feuchte feste Substanz selbst mit Alkohol zersetzt wurde.

Eine analoge Bildung des Amids hat neuestens R. A. Weerman[1]) bei der d-Gluconsäure beobachtet. Während aus d-Gluconsäurehydrazid in wäßriger Lösung mit salpetriger Säure nur sekundäres Hydrazid erhalten wurde, lieferte in Alkohol gelöstes Äthylnitrit mit der Lösung des primären Hydrazids in Eisessig, offenbar unter weiterem Zerfall des zunächst entstandenen Azids, d-Gluconsäureamid.

Recht bemerkenswert ist das Verhalten des Diphenylglykolsäureazids gegen Amine und Hydrazine. Während nämlich mit Ammoniak, einigen aliphatischen Aminen, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin einfach die erwarteten Säureamide bzw. Säurehydrazide und Stickstoffwasserstoff entstehen,

$$(C_6H_5)_2C(OH).CO.N_3 \xrightarrow[-N_3H]{+NH_2.R} (C_6H_5)_2C(OH).CO.NH.R,$$

liefern dabei andere Amine von schwächer basischem Charakter, wie Anilin und p-Toluidin, sowie ferner m-Nitrobenzhydrazid

[1]) R. A. Weerman, „Over de inwerking van natriumhypochlorit op amiden van onverzadigde zuren en oxyzuren", S. 121. Proefschrift ter verkrijging van den graad van doctor in de technische wetenschap an de technische hoogeschool te Delft. Druck von A. H. Kruyt, Amsterdam 1916.

unter Stickstoffentwicklung neben Benzophenon Harnstoffabkömmlinge:

$$(C_6H_5)_2C(OH).CO.N_3 \xrightarrow[-N_2]{+NH_2.R} (C_6H_5)_2CO + NH_2.CO.NH.R.$$

Mit Anilin wurde so Phenylharnstoff und mit m-Nitrobenzhydrazid n-Nitrobenzoylsemicarbazid erhalten. Sehr wahrscheinlich zerfällt auch hier das Azid einfach als α-Oxysäureazid unter Umlagerung zunächst in Benzophenon und Isocyansäure, welch letztere sodann mit Anilin zu Phenylharnstoff und mit m-Nitrobenzhydrazid zu m-Nitrobenzoylsemicarbazid zusammentritt:

$$NH{:}CO + NH_2.C_6H_5 \longrightarrow NH_2.CO.NH.C_6H_5;$$

$$NH{:}CO + NH_2.NH.CO.C_6H_4.NO_2 \rightarrow NH_2.CO.NH.NH.CO.C_6H_4.NO_2.$$

Endlich wurden auch mehrbasische Oxysäuren von meinen Schülern der Azidreaktion unterworfen. So gibt, wie Herr C. von Hofe noch im Kieler Institut fand, Äpfelsäurediazid den erwarteten Aminoacetaldehyd,

$$\begin{array}{l} CH_2.CO.N_3 \\ | \\ CH(OH).CO.N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CHO \end{array},$$

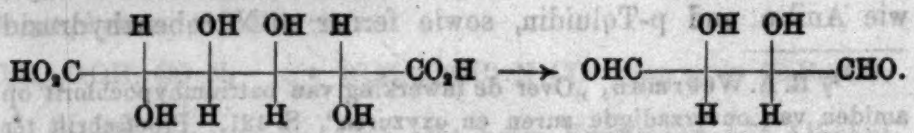
und im Heidelberger Laboratorium erhielt dann Herr Chr. Ohlgart aus Weinsäurediazid Glyoxal,

$$\begin{array}{l} CH(OH).CO.N_3 \\ | \\ CH(OH).CO.N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CHO \end{array},$$

und Herr A. Darapsky aus Schleimsäurediazid den damals noch unbekannten Weinsäuredialdehyd:

$$\begin{array}{l} CH(OH).CH(OH).CO.N_3 \\ | \\ CH(OH).CH(OH).CO.N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH(OH).CHO \\ | \\ CH(OH).CHO \end{array}.$$

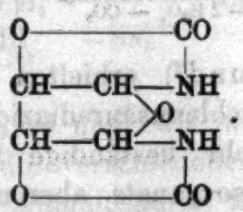
Auf Grund der bekannten Konfiguration der Schleimsäure[1]) ist die so durch Abbau entstehende Verbindung als Mesoweinsäuredialdehyd zu bezeichnen:



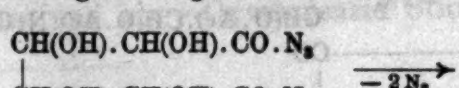
[1]) E. Fischer u. Morrell, Ber. 27, 383 (1894); E. Fischer u. Crossley, ebenda S. 394.

Leider ist die Ausbeute an diesem interessanten Dioxydialdehyd nur gering. Er wurde darum nicht als solcher, sondern nur in Form seines Bisphenylhydrazons isoliert, das der Analyse zufolge 2 Mol. Wasser enthält. Inzwischen sind Wohl und Mylo[1]) auf ganz anderem Wege, vom Acetylendimagnesiumbromid ausgehend, zu einem Weinsäuredialdehyd gelangt, der bei der Oxydation mit Bromwasser Mesoweinsäure lieferte und darum mit dem aus Schleimsäure erhaltenen Aldehyd identisch sein muß. Im Gegensatz zu obigem wasserhaltigen Hydrazon besitzt aber das von Wohl und Mylo beschriebene Bisphenylhydrazon[2]) normale Zusammensetzung. Versuche zur Aufklärung dieser abweichenden Beobachtungen sind im chemischen Institut der städtischen Handels-Hochschule Cöln im Gange.[3])

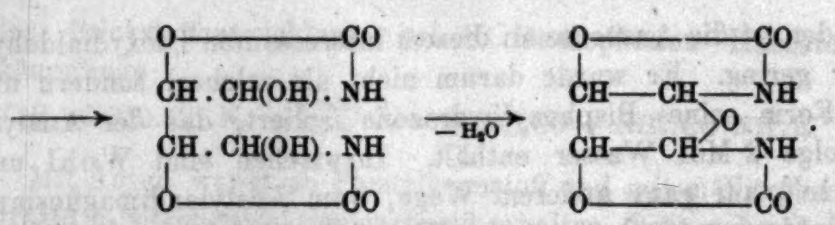
Bei der Umlagerung des Schleimsäurediazids wurden außer Weinsäuredialdehyd noch mehrere andere Verbindungen erhalten. So entstand zunächst sowohl mit Alkohol wie mit Wasser ein in kaltem Wasser schwer löslicher, in glänzenden Blättchen krystallisierender Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_8O_5N_2$ und der Konstitution:



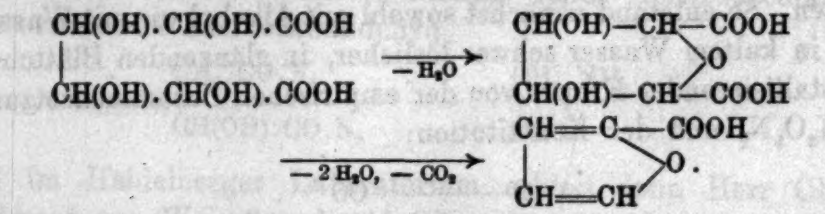
Die Bildung dieser eigentümlichen Verbindung ist wohl so zu erklären, daß das Schleimsäurediazid zunächst unter Austritt von 2 Mol. Stickstoff in ein Diisocyanat übergeht, das sich sodann zu einem doppelten „cyclischen Urethan" umlagert, worauf letzteres endlich unter Austritt von 1 Mol. Wasser einen nochmaligen Ringschluß erleidet:



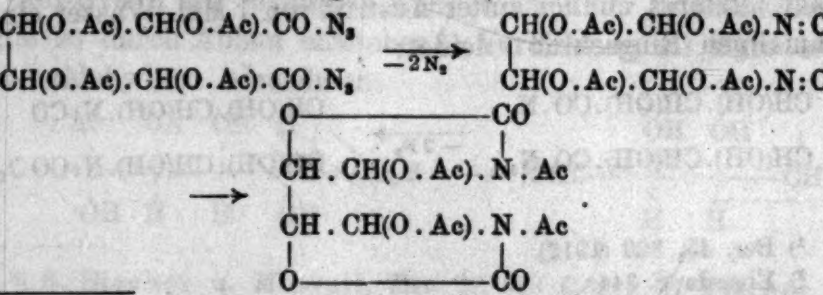
[1]) Ber. 45, 322 (1912).
[2]) Ebenda S. 346.
[3]) Gütige Privatmitteilung von Herrn Prof. Darapsky.



Das so entstehende γ-Dilacton einer Dioxytetrahydrofurandicarbaminsäure ist in kalter, verdünnter Natronlauge leicht löslich, unter Aufspaltung der beiden Lactonringe erhält man dabei das Natriumsalz der entsprechenden Dioxysäure; beim Ansäuern wird das Dilacton wieder zurückgebildet. Daß Schleimsäure leicht in Furanderivate übergeht, ist bekannt. Wie Fittig[1]) vermutet, entsteht auch bei der Bildung der Brenzschleimsäure primär ein Hydrofuranderivat, eine Dioxytetrahydrofurandicarbonsäure, welche erst sekundär 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Kohlendioxyd verliert und so Furanmonocarbonsäure oder Brenzschleimsäure liefert:



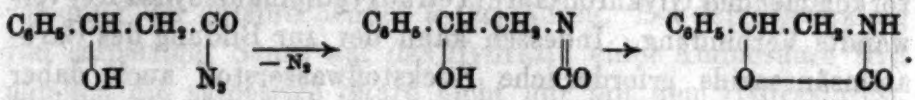
Diels und Löflund[2]) erhielten neuerdings durch Erhitzen von Tetraacetylschleimsäurediazid in einem indifferenten Lösungsmittel eine sehr beständige Substanz von der Zusammensetzung eines Isocyanats, aber mit ganz anderen Eigenschaften; vielleicht ist auch diese Verbindung als doppeltes cyclisches Urethan anzusprechen, indem sich das Diisocyanat wie in obigem Fall, wobei freilich die gleichzeitige Wanderung zweier Acetylreste vom Sauerstoff zum Stickstoff anzunehmen wäre, sofort weiter umlagert:



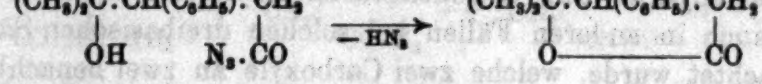
[1]) Ann. Chem. 303, 169 (1898). [2]) Ber. 47, 2351 (1914).

Bei der Zersetzung des Schleimsäureazids mit Alkohol hat Herr Darapsky weiter noch die Entstehung von Schleimsäureester[1]) sowie endlich das zunächst ganz unerwartete Auftreten von Carbaminsäureazid, $NH_2.CO.N_3$, beobachtet.

In neuerer Zeit wurde das Verhalten von Oxysäureaziden auch von anderer Seite untersucht. Wie G. Schroeter[2]) fand, zerfallen die Azide von β-Oxysäuren beim Erwärmen in Stickstoff und cyclische Urethane, d. h. Lactone von Oxycarbaminsäuren, unter spontaner Umlagerung der zunächst entstehenden Isocyanate; so gibt β-Phenylhydracrylsäureazid Phenyltetrahydrooxazolon:



Die Azide der γ-Oxysäuren dagegen werden unter Austritt von Stickstoffwasserstoff in die Lactone der betreffenden Oxysäuren selbst umgewandelt. So spaltet sich das Azid der β-Phenyl-γ-oxyisocapronsäure schon beim Erwärmen in ätherischer Lösung glatt in Stickstoffwasserstoff und Phenylisocaprolacton:

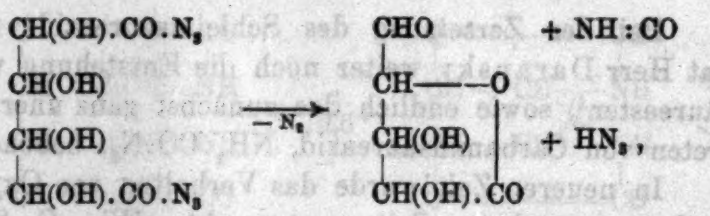


Bei der Schleimsäure nun, die ja α-, β- und γ-Oxysäure zugleich ist, können die verschiedenen Reaktionen der Azide dieser drei Arten von Alkoholsäuren nebeneinander verlaufen: Die Bildung obigen doppelten cyclischen Urethans (S. 289) entspricht, von der Entstehung des Furanringes abgesehen, ganz dem von Schroeter beobachteten Verhalten der Azide einfacher β-Oxysäuren, und das zunächst so überraschende Auftreten von Carbaminsäureazid hat schon Schroeter dahin erklärt, daß Schleimsäurediazid als α-Oxysäureazid Isocyansäure und als γ-Oxysäureazid Stickstoffwasserstoff abspaltet,

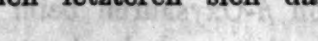
---

[1]) Diese Umwandlung eines Azids durch Alkohol in den zugehörigen Ester und Stickstoffwasserstoff wurde auch in einigen anderen Fällen beobachtet. Vgl. Curtius u. Riedel, dies. Journ. [2] 76, 239 (1907); Curtius u. Semper, Ber. 46, 1162 (1913).

[2]) Chem.-Ztg. 32, 933 (1908); Z. angew. Chem. 21, 2117 (1908).

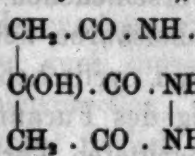


und die beiden letzteren sich dann zu Carbaminsäureazid[1]) vereinigen:

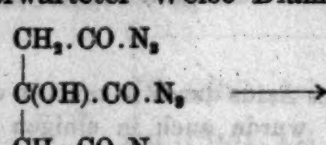


Dabei würde somit außerdem noch das Lacton einer Trioxyglutaraldehydsäure entstehen, eine dem Lacton der im Harn vorkommenden Glykuronsäure (Tetraoxyadipinaldehydsäure) verwandte Verbindung. Indessen kann der zur Bildung des Carbaminsäureazids erforderliche Stickstoffwasserstoff auch daher rühren, daß das Schleimsäureazid beim Kochen mit Alkohol, wie bereits erwähnt, teilweise in Schleimsäureester übergeht, wobei ebenfalls Stickstoffwasserstoff frei wird.

Das Hydrazid und Azid einer dreibasischen α-Oxysäure, der Citronensäure, hat Herr Fr. Sauvin auf meine Veranlassung im hiesigen Institut untersucht. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Citronensäuretriäthylester entsteht, wie dies auch in anderen Fällen bei solchen dreibasischen Säuren beobachtet wurde, welche zwei Carboxyle an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthalten, neben dem normalen Trihydrazid ein Hydrazi-hydrazid[2]),

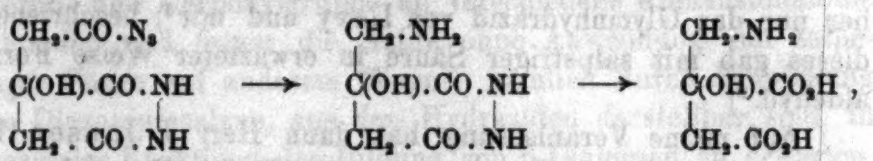


welch letzteres sich auf Grund der schwereren Löslichkeit des salzsauren Salzes von ersterem trennen läßt. Das sehr gefährliche, krystallinische Citronensäuretriazid gibt bei der Umlagerung in erwarteter Weise Diaminoaceton:



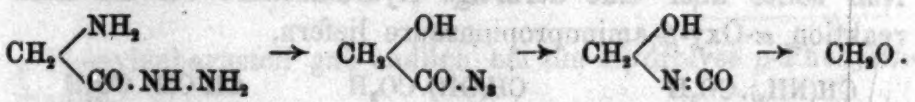
[1]) Vgl. Hantzsch, Ann. Chem. 314, 361 (1901).
[2]) Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 91, 39 (1915).

Aus dem Citronensäurehydrazihydrazid entsteht mit salpetriger Säure ein weniger explosives, staubiges Hydrazi-azid. Dieses sollte schließlich Aminomethyläpfelsäure liefern,

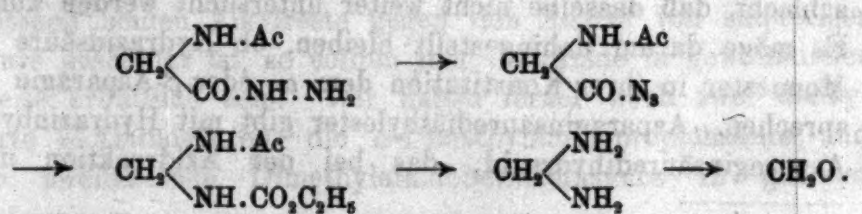


doch wurde letztere Reaktion noch nicht durchgeführt.

Werden α-Aminosäuren der Azidreaktion unterworfen, so gelangt man zu den gleichen Endprodukten, wie bei Anwendung der entsprechenden α-Oxysäuren. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazid einer Aminosäure tritt nämlich die salpetrige Säure nicht nur mit dem Hydrazinrest, sondern auch mit der vorhandenen Aminogruppe in Reaktion, so entsteht unter Stickstoffentwicklung zunächst ein α-Oxysäureazid, das dann leicht unter erneuter Stickstoffentwicklung weiter in Aldehyd bzw. Keton und Isocyansäure zerfällt; aus Glycinhydrazid muß so Formaldehyd entstehen:



Im Gegensatz zu den α-Aminosäuren selbst liefern acylierte Abkömmlinge, wie die Hippursäure, in der die Aminogruppe durch den Eintritt des Benzoylrestes gegen den Angriff von salpetriger Säure geschützt ist, bekanntlich sehr beständige Azide und Urethane. Aber auch diese von mir überhaupt zuerst studierte Umwandlung von Säureaziden gehört zu den „besonderen Reaktionen", da bei der Hydrolyse der Urethane Methylendiamin entstehen sollte, das, wie auch in anderen Fällen (vgl. S. 274), sogleich weiter in Formaldehyd und Ammoniak zerfällt:



Acylierte α-Aminosäuren durchlaufen somit bei der Azid-

reaktion zwar andere Zwischenstufen, wie die α-Aminosäuren selbst, aber das Endprodukt ist in beiden Fällen dasselbe.

Von Hydraziden aliphatischer α-Aminosäuren wurde bisher nur das Glycinhydrazid von Levy und mir[1]) beschrieben; dieses gab mit salpetriger Säure in erwarteter Weise Formaldehyd.[2])

Auf meine Veranlassung hat dann Herr J. Jansen bei der zweibasischen Asparaginsäure die Hydrazid- und Azidbildung untersucht. Asparaginsäuremonoäthylester gibt mit Hydrazinhydrat eine Hydrazid-säure; die gleiche Verbindung wird auch aus dem gewöhnlichen β-Asparagin [2-Aminobutanamid-(4)-säure (1)] und Hydrazin erhalten. Nimmt man an, daß in letzterem Falle der Hydrazinrest einfach an Stelle der Aminogruppe tritt, so wäre auch der Monoäthylester als β-Verbindung zu betrachten:

$$\begin{array}{l}CH(NH_2).CO.OH\\ \quad|\\ CH_2.CO.NH_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH(NH_2).CO.OH\\ \quad|\\ CH_2.CO.NH.NH_2\end{array} \longleftarrow \begin{array}{l}CH(NH_2).CO.OH\\ \quad|\\ CH_2.CO.OC_2H_5\end{array}.$$

Nun sollte aber eine derartige Hydrazidsäure bei der Azidreaktion α-Oxy-β-aminopropionsäure liefern,

$$\begin{array}{l}CH(NH_2).CO_2H\\ \quad|\\ CH_2.CO.NH.NH_2\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH(OH).CO_2H\\ \quad|\\ CH_2.CO.N_3\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH(OH).CO_2H\\ \quad|\\ CH_2.NH_2\end{array},$$

während die isomere α-Verbindung zum Halbaldehyd der Malonsäure führen müßte:

$$\begin{array}{l}CH(NH_2).CO.NH.NH_2\\ \quad|\\ CH_2.CO_2H\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CH(OH).CO.N_3\\ \quad|\\ CH_2.CO_2H\end{array} \longrightarrow \begin{array}{l}CHO\\ \quad|\\ CH_2.CO_2H\end{array}.$$

Der Umstand, daß das tatsächlich erhaltene Endprodukt mit Phenylhydrazin reagiert, scheint für letztere Auffassung zu sprechen; doch waren die Ausbeuten an Phenylhydrazon so schlecht, daß dasselbe nicht weiter untersucht werden konnte. Es möge darum dahingestellt bleiben, ob Hydrazidsäure und Monoester in ihrer Konstitution dem α- oder β-Asparagin entsprechen. Asparaginsäurediäthylester gibt mit Hydrazinhydrat Asparaginsäuredihydrazid, das bei der Azidreaktion unter

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 92 (1904).
[2]) Ebenda S. 108.

Zwischenbildung von Äpfelsäurediazid (vgl. S. 288) schließlich Aminoacetaldehyd liefert.

Bei Aminosäuren der aromatischen Reihe ist, da hier Amino- und Carboxylgruppe an verschiedene Kohlenstoffatome gebunden und ferner die Azide ohne Anwendung von salpetriger Säure auf anderem Wege[1]), nämlich durch Einwirkung von Diazoniumsalzen, aus den Hydraziden darstellbar sind, in „normaler Reaktion" die Bildung von p-Diaminen zu erwarten. In der Tat erhielt so Herr Jansen aus p-Aminobenzhydrazid und p-Diazotoluolsulfat unter Erhaltung der Aminogruppe zunächst p-Aminobenzazid. Letzteres zeigte beim Kochen mit Wasser keine Kohlensäure-, sondern nur Stickstoffentwicklung und lieferte dabei unter intramolekularer Harnstoffbildung p-Phenylenharnstoff; die gleiche Verbindung wurde auch bei der Zersetzung des Azids mit Alkohol statt des erwarteten Urethans erhalten. Die Bildung dieses Harnstoffs ist so zu erklären, daß sich in dem zunächst entstehenden Aminoisocyanat der Isocyanatrest an die Aminogruppe addiert:

$$NH_2.C_6H_4.CO.N_3 \xrightarrow{-N_2} NH_2.C_6H_4.N{:}CO \longrightarrow \underset{\llcorner\!\!\lrcorner}{NH.C_6H_4.NH.CO.}$$

p-Phenylenharnstoff gab endlich bei der Hydrolyse p-Phenylendiamin.

Ich habe weiter mit Herrn R. Colosser versucht, aus β-Dimethylaminopropionsäurehydrazid sowie aus Dimethylanthranilsäurehydrazid nach der Azidreaktion unsymmetrisch dialkylierte Diamine darzustellen:

$$(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CO.NH.NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CO.N_3$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2N.CH_2.CH_2.NH_2$$

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.NH.NH_2 \longrightarrow (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.N_3$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2.$$

Da in diesen Hydraziden die Aminogruppe durch die eingetretenen beiden Alkylreste gegen den Angriff von salpetriger Säure geschützt ist, so sollten hier die Azide in gewöhnlicher Weise erhältlich sein. Wir haben ferner auch zwei dialkylierte α-Aminosäuren, die α-Dimethylaminopropionsäure und die zweibasische Dimethylaminobernsteinsäure in gleicher

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 50, 286 (1894).

Richtung untersucht, wenn auch hier wieder der Eintritt der „besonderen Reaktion", d. h. ein leichter weiterer Zerfall der zunächst entstehenden tertiär-primären Diamine unter Aldehydbildung, vorauszusehen war:

$$(CH_3)_2N.CH(CH_3).CO.N_3 \longrightarrow (CH_3)_2N.CH(CH_3).NH_2$$
$$\xrightarrow{+H_2O} (CH_3)_2NH + CHO.CH_3 + NH_3;$$

$$(CH_3)_2N.CH.CO.N_3 \longrightarrow (CH_3)_2N.CH.NH_2$$
$$\quad\quad CH_2.CO.N_3 \qquad\qquad CH_2.NH_2$$
$$\xrightarrow{+H_2O} (CH_3)_2NH + \begin{matrix}CHO\\ |\\ CH_2.NH_2\end{matrix} + NH_3.$$

In der Tat wurde auf diesem Wege aus α-Dimethylaminopropionsäurehydrazid Acetaldehyd, sowie aus Dimethylaminobernsteinsäurehydrazid Aminoacetaldehyd erhalten. Dialkylierte α-Aminosäuren geben also bei der Azidreaktion dieselben Produkte, wie die unsubstituierten Säuren. Leider starb Herr Colosser als Opfer eines traurigen Jagdunfalles, noch bevor die Untersuchung abgeschlossen war. So bedarf namentlich die Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Dimethylaminopropionsäurehydrazid sowie auf Dimethylanthranilsäurehydrazid noch genauerer Prüfung.

Von weiteren α-Aminosäuren hat sodann Herr W. Donselt das Tyrosin bzw. das Benzoyltyrosin der Azidreaktion unterworfen. Tyrosinhydrazid,

$$HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO.NH.NH_2,$$

kondensiert sich schon beim Schütteln in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd zu einer Dibenzalverbindung

$$HO.C_6H_4.CH_2.CH(N{:}CH.C_6H_5).CO.NH.N{:}CH.C_6H_5,$$

während Glycinhydrazid so zunächst eine Monobenzalverbindung liefert.[1]) Benzoyltyrosinhydrazid,

$$HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.NH.NH_2,$$

geht mit salpetriger Säure leicht in das zugehörige Azid über, das in seinen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Hippurazid

[1]) Curtius u. Levy, dies. Journ. [2] 70, 92 (1904).

besitzt. Die zu erwartende Umwandlung von Benzoyltyrosinazid in p-Oxyphenylacetaldehyd,

$$HO.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.C_6H_5).CO.N_3 \longrightarrow HO.C_6H_4.CH_2.CHO,$$

wurde noch nicht ausgeführt.

Aus Benzoyl- und Hippurylcystin sollte analog Disulfiddiacetaldehyd erhältlich sein (Ac = $CO.C_6H_5$ bzw. $CO.CH_2.NH.CO.C_6H_5$):

$$\begin{array}{l} S.CH_2.CH(NH.Ac).CO.N_3 \\ | \\ S.CH_2.CH(NH.Ac).CO.N_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} S.CH_2.CHO \\ | \\ S.CH_2.CHO \end{array}$$

Wie Herr N. C. Kyriacou in meinem Institut fand, gelingt es so in der Tat, diesen interessanten, schwefelhaltigen Dialdehyd zu gewinnen. Die gleiche Verbindung wurde weiter einfacher auf anderem Wege dargestellt: nämlich durch Umsetzung von Bromacetal und Kaliumsulfhydrat[1]), Oxydation des so entstehenden Thioacetals mit Jod zum Disulfidacetal und Spaltung des letzteren mittels Eisessig:

$$2Br.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 \longrightarrow 2HS.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} S.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 \\ | \\ S.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} S.CH_2.CHO \\ | \\ S.CH_2.CHO \end{array}$$

Der nach beiden Verfahren erhaltene Dialdehyd wurde durch die Bildung von Kondensationsprodukten mit p-Nitrophenylhydrazin, m-Nitrobenzhydrazid und Oxamhydrazid charakterisiert. Im Anschluß daran hat Herr Kyriacou endlich salzsauren Cystinmethylester mit salpetriger Säure in den zugehörigen Diazoester übergeführt, ein gelbes Öl, das sich aber nicht, wie andere Diazoester[2]), durch Destillation im Vakuum oder mit Wasserdampf über Baryt reinigen ließ und bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Disulfidmilchsäure lieferte:

$$\begin{array}{l} S.CH_2.CN_2.CO_2CH_3 \\ | \\ S.CH_2.CN_2.CO_2CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} S.CH_2.CH(OH).CO_2H \\ | \\ S.CH_2.CH(OH).CO_2H \end{array}$$

Einen besonders einfachen Abbau von α-Aminosäuren hat vor einiger Zeit K. Langheld[3]) in der Einwirkung von Na-

---

[1]) E. Fischer ist inzwischen analog durch Wechselwirkung von Chloracetal und Kaliumsulfid zu Acetalsulfid gelangt [Ber. 42, 1070 (1909)].

[2]) Curtius u. E. Müller, Ber. 37, 1261 (1904).

[3]) Ber. 42, 392, 2360 (1909).

triumhypochlorit aufgefunden; wie bei der Azidmethode, so entstehen auch hier die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldehyde. Die Reaktion verläuft nach dem Schema:

$$R.CH(NH_2).CO_2H \xrightarrow[-H_2O]{+NaOCl} R.CH(NHCl).CO_2Na$$

$$\xrightarrow{-ClNa,\ -CO_2} R.CH{:}NH \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} R.CHO.$$

So erhielt Langheld aus Asparagin den Halbaldehyd der Malonsäure (vgl. S. 294), aus Tyrosin p-Oxyphenylacetaldehyd (vgl. S. 297) und analog aus Aminosäuren mit tertiär gebundener Aminogruppe die entsprechenden Ketone.

Eine Reihe von Reaktionen, welche ebenfalls zu den „besonderen" bei der Umlagerung der Carbonsäureazide zu zählen sind, habe ich schon früher mit meinen Schülern untersucht und ausführlich beschrieben.

Dahin gehören vor allem die Umwandlungen, welche ich im Laufe meiner Untersuchungen über „Verkettung von Aminosäuren" bei der Azidreaktion benzoylierter Polypeptide studiert habe.[1]) Das Glycinmolekül der ursprünglichen Kette wird, wie beim Hippurazid (vgl. S. 293), auch hier als Formaldehyd erhalten, α-Alanin liefert Acetaldehyd, Asparaginsäure aber ergab Aminoacetaldehyd oder α,β-Diaminopropionsäure, β-Aminobuttersäure verwandelte sich in Propylendiamin! Aus Glykokoll und anderen Aminosäuren entstehen somit bei glatt verlaufender, leicht und sicher zu interpretierender Reaktion Formaldehyd und seine Homologen oder Aminoaldehyde; wir gelangen von zweibasischen Monoaminsäuren zu einbasischen Diaminosäuren oder endlich von einer einbasischen Monoaminosäure zu einem Diamin vom Typus des Putrescins. So können wir eine Reihe von Stoffen, die für synthetische Vorgänge im Organismus von großer Bedeutung sind, wie der Formaldehyd, die ferner bei der hydrolytischen Spaltung oder der Fäulnis der Eiweißstoffe auftreten, wie die Diaminosäuren oder die Diaminbasen, durch einfache chemische Reaktionen in genetische Beziehungen zueinander bringen.[2])

---

[1]) Dies. Journ. [2] 70, 57—128 (1904); 70, 137—230 (1904).

[2]) Verhandlungen: Siebenter Internationaler Physiologenkongreß, Heidelberg 13.—16. August 1907.

Zu der gleichen Art besonderer Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide gehören auch jene der sogenannten „gemischten Ketten aus Harnstoff-, Methylendiamin- und Aminosäureresten“[1]), welche einer abwechselnden Kondensation von Säureaziden mit Aminosäuren und Addition von letzteren an Isocyanate ihre Entstehung verdanken.

Als letzte Gruppe besonderer Reaktionen wäre endlich noch der Zerfall der Azide von α-Azidocarbonsäuren anzuführen, den ich mit meinen Schülern bei der α-Azidoessigsäure, der α-Azidopropionsäure und der Azidobernsteinsäure untersucht habe.[2])

Weiter auf diese Klassen von Reaktionen nochmals einzugehen, erübrigt sich auf Grund der früheren ausführlichen Publikationen.

Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der anderen vorher besprochenen 17 Arbeiten, die bisher nur in Dissertationen bzw. überhaupt noch nicht veröffentlicht wurden, teile ich nunmehr im folgenden mit.

I. Hydrazid und Azid der Methyl- und der Isoamylmalonsäure.

[Nach Versuchen von **Wilhelm Cäsar.**[3])]

Methyl-malonsäure-dihydrazid,

$$CH_3.CH\begin{cases}CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{cases}.$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] **70**, 230—262 (1904); **94**, 85—134 (1916); siehe auch **87**, 513—541 (1913).

[2]) Ber. **45**, 1034—1042 (1912); **45**, 1050—1093 (1912).

[3]) Wilhelm Cäsar, „Einwirkung von Hydrazinhydrat auf alkylsubstituierte Malonester“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von J. Hörning. Leider enthält die Arbeit zahlreiche Widersprüche und Irrtümer, die neuerdings mein Schüler Held aufgeklärt hat (vgl. Albert Held, „Abscheidung von Aldehyden und Ketonen der Fettreihe mit m-Nitrobenzhydrazid oder Hydrazinhydrat aus verdünnten wäßrigen Lösungen“. Inaug.-Diss. Heidelberg 1913. Druck von Th. Berkenbusch). So behauptet Cäsar, Isovaleraldehyd, $C_4H_9.CHO$, vom Siedep. 92° durch Hydrolyse von Isoamylmethylendiurethan aus Iso-

50 g Methylmalonsäurediäthylester[1]) vom Siedepunkt 196,5° werden mit 30 g Hydrazinhydrat etwa eine Stunde lang in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Kühler erhitzt. Schon in der Wärme scheiden sich am Rande feine Krystalle aus; beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen, weißen Masse. Letztere wird gut abgesaugt, in einer Reibschale mit Alkohol verrieben, von neuem scharf abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Mutterlauge, die noch viel Ester enthält, gibt, wiederum mit Hydrazinhydrat gekocht, eine weitere Menge Hydrazid. Das Filtrat der zweiten Krystallisation ist eine gelbe, übelriechende, zähe Flüssigkeit, aus der kein festes Produkt mehr zu gewinnen ist. Das getrocknete rohe Hydrazid bildet weiße, leichte, asbestähnliche Krystalle. Die Ausbeute beträgt 25 g, gleich 59% der Theorie. Die Substanz ist leicht löslich in warmem Wasser und Eisessig, schwerer in heißem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man seideglänzende, optisch anisotrope Nädelchen, die bei 172—173° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Das reine Hydrazid zeigt deutlich alkalische Reaktion.

---

amylmalonsäurediazid erhalten zu haben, während bei dieser Reaktion überhaupt nur Isoamylformaldehyd, $C_5H_{11}.CHO$, vom Siedep. 121° sich bilden kann. Er hat dann seinen Aldehyd weiter als Benzhydrazon charakterisiert. Diesem Körper vom Schmp. 215° gibt er auf Grund richtiger Analyse die richtige Formel $C_5H_{11}.CH:N.NH.CO.C_6H_5$ des Isoamylformaldehydbenzhydrazons, nennt denselben aber Isovalerbenzhydrazid! Das aus wirklichem Isovaleraldehyd und Benzhydrazid dargestellte Hydrazon $C_4H_9.CH:N.NH.CO.C_6H_5$ schmilzt, wie Held fand, schon bei 120°. Auch das durch Umlagerung aus seinem Azin (also Isovaleraldazin aus käuflichem Isovaleraldehyd von Kahlbaum) gewonnene Pyrazolinderivat bezeichnet Cäsar unbegreiflicherweise als 4-Isobutyl-5-isoamylpyrazolin, obgleich er so 4-Isopropyl-5-isobutylpyrazolin erhalten mußte, und findet auch bei der Analyse beider Körper auf seine falsche Formel $C_{13}H_{24}N_2$ passende Zahlen! Die Nachprüfung durch Held ergab, daß die Eigenschaften des Isovaleraldazins und des isomeren Pyrazolins in der Hauptsache mit den Angaben von Cäsar übereinstimmen, daß aber bei der Analyse natürlich ganz andere Werte erhalten werden, als sie dieser gefunden haben will, nämlich die von der richtigen Formel $C_{10}H_{20}N_2$ verlangten! Curtius.

[1]) Conrad u. Bischoff, Ann. Chem. 204, 146 (1880).

0,1350 g gaben 0,1615 g CO_2 und 0,0799 g H_2O.
0,0426 g gaben 14,6 ccm N bei 21° und 748 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_4$ (146):		Gefunden:
C	32,87	32,63 %
H	6,85	6,58 „
N	38,36	38,38 „ .

Bülow und Weidlich[1]) haben inzwischen Methylmalonsäuredihydrazid auf gleichem Wege dargestellt, fanden aber den Schmelzpunkt etwas höher, bei 179°.

Dihydrochlorid. Scheidet sich beim Sättigen der alkoholischen Lösung des Hydrazids mit Salzsäuregas unter Eiskühlung als weißes Pulver aus. Es wird abgesaugt, mit alkoholischer Salzsäure und Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Das Salz bildet ein leichtes, weißes Mehl, das in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich und in Äther und Benzol unlöslich ist. Schmp. 168°.

I. 0,1394 g gaben 0,1812 g AgCl.
II. 0,1150 g gaben 0,1486 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_4$, 2HCl (219):		Gefunden: I.	II.
Cl	32,42	32,16	31,97 % .

Dibenzalverbindung. Entsteht in üblicher Weise als weißer, flockiger Niederschlag beim Schütteln von 1 Mol. Hydrazid in wäßriger Lösung mit 2 Mol. Benzaldehyd. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem absolutem Alkohol erhält man feine, glänzende Täfelchen, die bei 251° schmelzen; Bülow und Weidlich[1]) fanden den Schmelzpunkt bei 249°.

0,0455 g gaben 7,1 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2N_4$ (322):		Gefunden:
N	17,39	17,66 % .

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird analog aus dem Hydrazid durch Kondensation mit Salicylaldehyd dargestellt und bildet, aus viel siedendem verdünntem Alkohol umkrystallisiert, glänzende Blättchen. Schmp. 216—217°.

0,0931 g gaben 13,2 ccm N bei 22° und 759 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4N_4$ (354):		Gefunden:
N	15,82	16,04 % .

[1]) Ber. 39, 3375 (1906).

Diacetonverbindung. Methylmalonsäuredihydrazid wird mit überschüssigem Aceton mehrere Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, aus der entstandenen Lösung das überschüssige Aceton auf dem Wasserbade verdampft und das hinterbleibende weiße Krystallpulver aus warmem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so winzige, weiße Nädelchen, die bei 158—159° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht, in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform dagegen schwer löslich sind.

0,0782 g gaben 17,3 ccm N bei 22° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2N_4$ (226):	Gefunden:
N 24,78	24,82 %.

Methyl-malonsäure-diazid,

$$CH_3.CH\begin{matrix}CO.N_3\\CO.N_3\end{matrix}.$$

5 g Hydrazid werden in wenig kaltem Wasser gelöst, eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 5 g Natriumnitrit hinzugefügt, die Mischung mit Äther überschichtet und stark abgekühlt. Aus einem Tropftrichter werden sodann 6—7 g konzentrierte 39 prozent. Salzsäure, mit 50 ccm Wasser verdünnt, zulaufen gelassen. Das sich ölig abscheidende Azid geht bei öfterem Umschütteln in den Äther. Die ätherische Azidlösung wird über geschmolzenem Glaubersalz getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein helles Öl, das durch Reiben oder Druck mit einem Glasstabe wie auch beim Erwärmen mit scharfem Knall explodiert. Das Azid ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, dagegen unlöslich in Wasser.

Wegen seiner Gefährlichkeit konnte das Azid selbst nicht untersucht werden. Dagegen entstanden leicht durch Einwirkung von Anilin und p-Toluidin unter Austritt von Stickstoffwasserstoff die erwarteten Verbindungen, die aus Methylmalonester inzwischen auch von anderer Seite dargestellt wurden.

Methyl-malonsäure-dianilid. Fügt man zu der ätherischen Lösung des Azids überschüssiges, frisch destilliertes Anilin, erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade bis zum Sieden und läßt dann in der Kälte stehen, so scheidet sich

innerhalb einiger Stunden ein weißes, körniges Produkt aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man das Anilid als weiße, leichte, papierähnliche Masse vom Schmp. 182°, während R. Meyer und Bock[1]) 180—181° fanden; die Angabe von Commanducci und Lobello[2]), daß das Anilid erst bei 214° schmilzt, beruht somit wohl auf einem Versehen.

0,1894 g gaben 17,3 ccm N bei 24° und 756 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268):	Gefunden:
N 10,45	10,19 %.

Methyl-malonsäure-di-p-toluidid. Wird nach demselben Verfahren wie obiges Anilid erhalten und bildet feine, seideglänzende, weiße Nädelchen, die bei 227—228° schmelzen. Auch für diese Verbindung fanden Commanducci und Lobello[3]) den Schmelzpunkt beträchtlich höher, bei 245°.

0,0618 g gaben 5,4 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (296):	Gefunden:
N 9,46	9,79 %.

Acetaldehyd, $CH_3.CHO$; aus Methylmalonsäurediazid.

Zu einer frisch dargestellten, nicht erst getrockneten ätherischen Azidlösung wird ungefähr das gleiche Volumen absoluter Alkohol gegeben und auf dem Wasserbade vorsichtig erhitzt, bis die Gasentwicklung vorüber ist. Nach dem Verdampfen des Äthers wird auch der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und dann die Urethanlösung im Vakuum über Schwefelsäure völlig eingedunstet. Der Rückstand bildet ein dickes, braunes Öl, aus dem sich nach einiger Zeit stets farblose Krystalle abschieden. Ob letztere das erwartete, bereits bekannte Äthyliden-diurethan[4]), $CH_3.CH(NH.CO_2C_2H_5)_2$, darstellen, wurde nicht näher untersucht, sondern das ölige Rohprodukt direkt mit verdünnter Schwefelsäure am absteigenden Kühler in eine in einer Kältemischung stehende Vorlage abdestilliert. Man erhält so unter Entwicklung von Kohlen-

[1]) Ann. Chem. 347, 97 (1906).
[2]) Gazz. chim. 35, II, 311 (1905).
[3]) Ebenda S. 313.
[4]) Nencki, Ber. 7, 160 (1874); Curtius, Ber. 45, 1083 (1912).

dioxyd im Destillat eine wäßrige Lösung von Acetaldehyd mit allen charakteristischen Eigenschaften. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten Krystalle von Ammonsulfat neben harzigen Produkten ab. Schon bei längerem Stehen an der Luft zersetzt sich das unreine Urethan und riecht nach Acetaldehyd.

Isoamyl-malonsäure-dihydrazid,

$$C_5H_{11}.CH\begin{matrix}CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{matrix}.$$

Der erforderliche Isoamylmalonsäurediäthylester wurde nach den Angaben von Paal und Th. Hoffmann[1]) dargestellt. Siedepunkt: 130—132° bei 15 mm Druck. Die Ausbeute an Isoamylmalonsäurediäthylester betrug ungefähr 40 g aus 53 g Malonester, gleich 53%; eine Ausbeute von 70%, wie sie Paal und Hoffmann erhielten, wurde auch bei oftmaliger Darstellung in größerem oder kleinerem Maßstab nie erreicht.

Zur Überführung in Isoamylmalonsäuredihydrazid wird 1 Mol. Ester mit etwas mehr als 2 Mol. Hydrazinhydrat versetzt und die klare Mischung in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler mehrere Stunden lang erhitzt. Die anfangs wasserhelle Flüssigkeit färbt sich dabei allmählich gelb und erstarrt beim Erkalten zu einer festen, weißen Masse. Diese wird scharf abgesaugt, mehrere Male mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Mutterlauge gibt durch erneutes Einkochen mit Hydrazinhydrat eine weitere Menge Hydrazid. Die Ausbeute an Rohprodukt ist fast quantitativ. Zur Reinigung wird das Hydrazid in wenig heißem, absolutem Alkohol gelöst; beim langsamen Abkühlen erhält man feine Nädelchen, die sich moosähnlich zusammensetzen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden schön seideglänzende, anisotrope Nadeln gewonnen. Die reine Substanz schmilzt bei 140° unter Gasentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in der Kälte und unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

[1]) Ber. 23, 1496 (1890).

I. 0,1352 g gaben 0,2341 g CO_2 und 0,1055 g H_2O.
0,0582 g gaben 13,7 ccm N bei 12° und 764 mm.
II. 0,1017 g gaben 23,5 ccm N bei 15° und 766 mm.

	Berechnet für $C_8H_{18}O_2N_4$ (202):	Gefunden: I.	II.
C	47,52	47,22	— %
H	8,91	8,67	— „
N	27,72	28,09	27,29 „.

Dihydrochlorid. Fällt aus der konzentrierten alkoholischen Lösung des Hydrazids beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas unter Eiskühlung oder auch auf Zusatz von konzentrierter wäßriger Salzsäure in weißen, seideglänzenden Blättchen aus. Das Salz wird abgesaugt, mehreremal mit alkoholischer Salzsäure, hierauf mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es löst sich leicht in kaltem Wasser unter Temperaturerniedrigung.

I. 0,1372 g gaben 0,1429 g AgCl.
II. 0,1528 g gaben 0,1611 g AgCl.

	Berechnet für $C_8H_{18}O_2N_4$, 2HCl (275):	Gefunden: I.	II.
Cl	25,82	25,77	26,08 %.

Dibenzalverbindung. Schüttelt man 1 Mol. Hydrazid in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Benzaldehyd, so scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag ab. Durch Zusatz von einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure wird die Kondensation beschleunigt. Das Produkt krystallisiert aus viel siedendem absolutem Alkohol in weißen, mikroskopischen Blättchen und ist in der Wärme in Eisessig leicht, in Alkohol schwer löslich, in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform unlöslich. Schmp. gegen 240°.

0,1074 g gaben 13,6 ccm N bei 16° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}O_2N_4$ (378)	Gefunden:
N	14,81	14,77 %.

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird in analoger Weise wie das Benzalprodukt erhalten und bildet gelblich weiße, anisotrope Täfelchen, die auch die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen und bei 186—187° schmelzen.

0,0960 g gaben 11,2 ccm N bei 12° und 767 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{30}O_4N_4$ (410):		Gefunden:
N	13,66	13,98 %.

Isoamyl-malonsäure-diazid,

$$C_5H_{11}.CH\begin{cases}CO.N_3\\CO.N_3\end{cases}.$$

Die Darstellung erfolgt analog der S. 302 beschriebenen des Methylmalonsäurediazids.

Das Azid kann weiter auch aus dem Dihydrochlorid folgendermaßen erhalten werden: 5 g salzsaures Dihydrazid werden in wenig Wasser gelöst, mit dem 4—5 fachen Volumen Äther überschichtet und in eine Kältemischung gebracht. Aus einem Tropftrichter gibt man sodann ungefähr 3 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung langsam zu.

Beide Arten der Darstellung liefern gleiche schlechte Ausbeuten. Neben dem Azid entstehen beträchtliche Mengen Stickstoffwasserstoff. Vermutlich wird man auch hier durch Anwendung überschüssiger Mineralsäure (vgl. S. 327) bessere Ausbeuten erhalten.

Isoamylmalonsäurediazid bildet ein helles Öl von stechendem Geruch. Es mischt sich leicht mit Äther und Alkohol. Auf dem Platinspatel in die Flamme gebracht, verpufft es mit hellem Lichte. Zur Charakterisierung wurde das Azid in das Anilid übergeführt.

Isoamyl-malonsäure-dianilid,

$$C_5H_{11}.CH\begin{cases}CO.NH.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{cases}.$$

Die ätherische Lösung des Azids wird mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch destillierten Anilins versetzt. Bei mehrtägigem Stehen scheidet sich das Anilid als weißer Krystallkuchen aus. Durch Umlösen aus warmem absolutem Alkohol erhält man weiße, seideglänzende Nädelchen. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig und schmilzt bei 185°.

0,0615 g gaben 4,8 ccm N bei 23° und 752 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (324):		Gefunden:
N	8,64	8,70 %.

Isoamylformaldehyd, $C_5H_{11}.CHO$; aus Isoamylmalonsäurediazid.

Mischt man die ätherische Azidlösung mit ungefähr dem doppelten Volumen absoluten Alkohol und erwärmt auf dem Wasserbade auf 40—50°, so tritt außer Stickstoff- auch Kohlensäureentwicklung ein. Destilliert man nun nach beendigter Reaktion den Äther ab — in dem ätherischen Destillat läßt sich Stickstoffwasserstoff nachweisen —, so erhält man eine dunkelrote Flüssigkeit. Nach dem Verdampfen der Hauptmenge des Alkohols fällt auf Zusatz von Wasser ein braunes Öl aus. Dieses löst sich leicht in Äther und Alkohol; auch bei längerem Stehen in der Kälte oder im Vakuum über Schwefelsäure wird es nicht fest. Einige weiße Krystalle vom Schmp. 145°, die sich am Rande abgeschieden hatten, wurden nicht näher untersucht. Da das rohe Urethan nicht gereinigt werden konnte, wurde auf die Analyse verzichtet. Die Ausbeute ist gering. Das Produkt zeigte saure Reaktion und besaß einen äpfelartigen Geruch.

Zur Zersetzung wurde das so erhaltene Isoamylmethylendiurethan in einem Kölbchen mit dem mehrfachen Volumen verdünnter Schwefelsäure erwärmt und gleichzeitig Wasserdampf durchgeleitet. Unter Kohlensäureentwicklung entstand Isoamylformaldehyd (Isobutylacetaldehyd), der mit den Wasserdämpfen überging und sich als helles Öl auf dem Destillate abschied. Aus der schwefelsauren Lösung krystallisierte beim Eindampfen Ammonsulfat aus. Wegen der schlechten Ausbeute wurde der Aldehyd nicht als solcher isoliert, sondern direkt in das bisher noch nicht beschriebene Benzhydrazon übergeführt.

Isoamyl-formaldehyd-benzhydrazon, $C_5H_{11}.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5$.

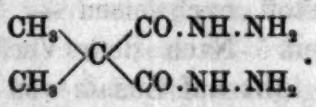
Das obige aldehydhaltige, wäßrige Destillat wurde mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Benzhydrazid

geschüttelt. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure schied sich ein weißer, flockiger Körper ab, der, abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet, eine silberglänzende Masse bildete. Aus viel heißem absolutem Alkohol krystallisiert die Substanz in seideglänzenden Nadeln, welche in Wasser, Äther und kaltem Alkohol unlöslich sind und bei 215° schmelzen.

0,0535 g gaben 5,8 ccm N bei 13° und 760 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{18}ON_2$ (218):		Gefunden:
N	12,84	12,81 %.

Dimethyl-malonsäure-dihydrazid,



Dimethylmalonsäurediäthylester[1]) wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat unter Zusatz von absolutem Alkohol ungefähr 10 Stunden lang im Rohr auf 120° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwich Ammoniak. Der Rohrinhalt bildete eine homogene Flüssigkeit. Einige ausgeschiedene Krystalle waren, da sie mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt gaben, wahrscheinlich sekundäres Hydrazid. Die davon getrennte Lösung wurde in einem Kölbchen längere Zeit in einer Kältemischung stehen gelassen, worauf farblose Nadeln ausfielen. Diese wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Dimethylmalonyldihydrazid bildet farblose Prismen, welche sich in warmem Wasser und Alkohol lösen, in Äther dagegen unlöslich sind. Schmp. 208°.

0,0343 g gaben 10,7 ccm N bei 24° und 754 mm.

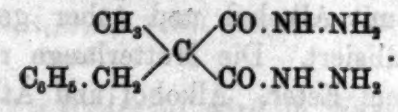
Berechnet für $C_5H_{12}O_2N_4$ (160):		Gefunden:
N	35,00	34,70 %.

Die geringe zur Verfügung stehende Menge Hydrazid wurde im Reagensrohr in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure und etwas konzentrierter Natriumnitritlösung unter Kühlung versetzt und das gebildete Azid mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde abgehoben und mit absolutem Alkohol erwärmt. Beim Eindampfen hinterblieb ein

[1]) Conrad u. Guthzeit, Ber. 14, 1644 (1881).

roter, schmieriger Rückstand. Dieser entwickelte, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, Aceton, das am Geruch erkannt wurde.

Methyl-benzyl-malonsäure-dihydrazid,



Methylbenzylmalonsäurediäthylester[1]) wurde mit überschüssigem Hydrazinhydrat in wenig absolutem Alkohol gelöst und einen Tag lang im Rohr auf 120° erhitzt. Da sich kein festes Produkt gebildet hatte, wurde der homogene flüssige Inhalt ungefähr 14 Tage im Eisschrank stehen lassen. Nach dieser Zeit hatten sich kleine Mengen von Methylbenzylmalonyldihydrazid krystallinisch ausgeschieden. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol wurden seideglänzende Blättchen erhalten. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Schmp. 260°.

0,0938 g gaben 20 ccm N bei 21° und 758 mm.

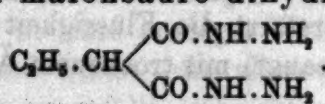
Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_4$ (236):		Gefunden:
N	23,73	24,21 %.

Die Substanz wurde noch nicht näher untersucht.

II. Überführung von Äthylmalonsäureazid in Propionaldehyd und Umwandlung von Propionaldazin in 4-Methyl-5-äthylpyrazolin.

[Bearbeitet von Heinrich Rechnitz.[2])]

Äthyl-malonsäure-dihydrazid,



Zu 40 g Hydrazinhydrat, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, gießt man in kleinen

---

[1]) Conrad u. Bischoff, Ann. Chem. 204, 177 (1880).

[2]) Heinrich Rechnitz, „Überführung von Äthylmalonsäurehydrazid in Propylaldehyd und die Umwandlung des Propylidenazins in

Portionen 50 g Äthylmalonsäurediäthylester.[1]) Man erhitzt jedesmal so lange, bis der Ester völlig gelöst ist. Die Dauer der Operation beträgt ungefähr $^3/_4$ Stunden. Das Produkt wird dann noch mehrere Stunden lang gekocht. Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse. Diese wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Mutterlauge riecht immer noch nach unverändertem Ester. Alkohol und Äther werden durch Eindampfen entfernt, der Rückstand mit Hydrazinhydrat versetzt und nochmals einige Stunden lang erhitzt. Die Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten von neuem und wird wie oben behandelt. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens erhält man eine Ausbeute bis zu 85%.

0,1243 g gaben 0,1704 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.
0,1245 g gaben 37,3 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für $C_5H_{12}O_2N_4$ (160):		Gefunden:
C	37,5	37,39%
H	7,5	7,64 „
N	35,0	35,17 „ .

Äthylmalonyldihydrazid bildet feine, weiße Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol schwerer, in Äther, Benzol und Chloroform fast unlöslich sind. Es reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Schmp. 168°.

Die Verbindung wurde inzwischen auf gleichem Wege auch von Bülow und Bozenhardt[2]) dargestellt und kurz beschrieben; diese Autoren geben den Schmp. 166° an.

Dihydrochlorid. In eine möglichst konzentrierte Lösung des Hydrazids in Alkohol leitet man unter guter Eiskühlung trockene, gasförmige Salzsäure. Etwa durch Abkühlen ausgeschiedenes Hydrazid löst sich rasch wieder auf. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Er wird abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und

(4)-Methyl-(5)-Äthylpyrazolin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von K. Rössler. Leider ist der begabte Verfasser, der wegen seines hervorragenden experimentellen Geschickes zu großen Hoffnungen berechtigte, nach mehrjähriger erfolgreicher Tätigkeit als Privatassistent der Herren Professoren Klages und A. Hesse inzwischen verstorben. Curtius.

[1]) Conrad, Ann. Chem. 204, 134 (1880).

[2]) Ber. 42, 4801 (1909).

im Vakuum über Kali und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 80—85%. Das Salz krystallisiert in feinen Nadeln, welche bei 180—181° schmelzen. Es ist sehr hygroskopisch und in Wasser spielend löslich.

0,221 g gaben 0,2728 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_{12}O_2N_4$, 2HCl (233):		Gefunden:
Cl	30,47	30,58 %.

Dipikrat. 1 g Hydrazid wird in Wasser gelöst und eine Lösung von 2,9 g Pikrinsäure in Äther hinzugefügt. An der Berührungsstelle von Wasser und Äther scheiden sich alsbald gelbe Nadeln des Pikrats aus, welche abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 187° unter Zersetzung.

0,1105 g gaben 21,9 ccm N bei 18° und 758 mm.

Berechnet für $C_5H_{12}O_2N_4$, $2C_6H_3O_7N_3$ (618):		Gefunden:
N	22,65	22,83 %.

Dibenzalverbindung. Die wäßrige Lösung des Hydrazids wird nach und nach mit 2 Mol. Benzaldehyd versetzt und jedesmal kräftig geschüttelt, bis der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden ist. Das Produkt scheidet sich als weißes Pulver aus. Durch Umkrystallisieren aus viel siedendem Alkohol erhält man weiße, mikroskopische Nadeln, welche bei 241—242° unter Zersetzung schmelzen.

0,1512 g gaben 0,3754 g CO_2 und 0,0833 g H_2O.
0,1236 g gaben 18,2 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_2N_4$ (336):		Gefunden:
C	67,86	67,72 %
H	5,95	6,12 „ .
N	16,67	16,83 „ .

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd in ganz analoger Weise wie obiges Benzalprodukt erhalten und bildet, aus alkoholischer Lösung durch Zusatz von Wasser umgefällt, sehr feine, mikroskopische Nadeln vom nicht scharfen Schmp. 201°. Die Substanz ist in Alkohol schon in der Kälte leicht löslich.

0,1055 g gaben 14,3 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4N_4$ (368):		Gefunden:
N	15,22	15,37 %.

Äthyl-malonsäure-diazid,

$$C_2H_5.CH\begin{matrix}CO.N_3\\CO.N_3\end{matrix}.$$

In die wäßrige Lösung des salzsauren Äthylmalonyldihydrazids, die mit dem gleichen Volumen Äther überschichtet ist, trägt man unter Eiskühlung allmählich 2 Mol. Natriumnitrit ein. Das sich ausscheidende Öl wird durch Umschütteln in den Äther gebracht. Gasentwicklung ist hierbei nicht völlig zu vermeiden. Nach beendigter Reaktion wird der Äther abgegossen, die wäßrige Flüssigkeit noch einigemal mit Äther ausgeschüttelt nnd die vereinigten ätherischen Auszüge über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers bleibt das Azid als sehr explosives Öl zurück. Da es nicht analysiert werden konnte, wurde es zur Charakterisierung in das Anilid und p-Toluidid übergeführt.

Man kann das Azid auch direkt aus dem Hydrazid herstellen. Die wäßrige Lösung des letzteren wird mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzt und mit Äther überschichtet. Man läßt sodann unter guter Kühlung aus einem Tropftrichter verdünnte Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion hinzufließen. Die weitere Verarbeitung geschieht wie oben.

Äthyl-malonsäure-dianilid. Die ätherische Lösung des Azids wird mit der berechneten Menge Anilin versetzt. Nach einigen Stunden scheiden sich schöne, weiße Nadeln aus, die mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 217°.

Aus der Mutterlauge erhält man beim Eindunsten ölige Tropfen, welche beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure Stickstoffwasserstoff entwickeln. Der Rückstand ist schwefelsaures Anilin. Ferner können Spuren von Ammoniak und Hydrazin in der Mutterlauge nachgewiesen werden.

0,1205 g gaben 0,3189 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.
0,1352 g gaben 11,6 ccm N bei 12° und 756 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2N_2$ (282):		Gefunden:
C	72,34	72,18 %
H	6,38	6,40 „
N	9,93	10,13 „ .

Äthylmalonyldianilid wurde auf anderem Wege, aus dem zugehörigen Ester oder Amid und Anilin, bereits von M. Freund und Goldsmith[1]) dargestellt, die den Schmp. zu 213—215° angeben.

Äthyl-malonsäue-di-p-toluidid. Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung entsteht gleich obigem Anilid aus Äthylmalonyldiazid und p-Toluidin und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 288°. Das Produkt ist in Alkohol und Äther schon in der Kälte löslich.

0,1435 g gaben 11,6 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{22}O_2N_2$ (310):		Gefunden:
N	9,03	9,25 %.

Propyliden-diurethan,

$$C_2H_5.CH\begin{matrix}NH.CO_2C_2H_5\\NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Die getrocknete ätherische Lösung des Äthylmalonyldiazids wird mit absolutem Alkohol versetzt und in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Man läßt hierbei den Äther allmählich verdampfen. Es erfolgt lebhafte Gasentwicklung. Die entweichenden Gase bestehen hauptsächlich aus Stickstoff und enthalten nur sehr geringe Mengen Kohlendioxyd. Nach 4—5stündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet. Der Alkohol wird abdestilliert; das Urethan bleibt als Öl zurück. Dieses ist schon in der Kälte in Alkohol und Äther löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Aus einer ziemlich konzentrierten alkoholischen Lösung wird es durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Die Substanz ist sehr unbeständig. Schon beim Liegen an der Luft tritt Geruch nach Propionaldehyd auf. Das Urethan wurde darum nicht analysiert.

Propionaldehyd, $C_2H_5.CHO$, aus Propyliden-diurethan.

Man gibt das Urethan in einen kleinen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen wird. Durch die eine Bohrung ist das Ansatzrohr eines Tropftrichters mit stark verdünnter Schwefelsäure, durch die andere ein Glasrohr

[1]) Ber. 21, 1245 (1888).

hindurchgeführt, das mit einem absteigenden Kühler verbunden ist. An das untere Ende des Kühlers ist eine Saugflasche, die als Vorlage dient, luftdicht angeschlossen. Der Ansatz der Saugflasche trägt ein Glasrohr, das in Barytwasser taucht. Man läßt nun die Schwefelsäure zu dem Urethan zufließen und erwärmt sodann mäßig. Alsbald beginnt die Reaktion unter Kohlensäureentwicklung. Das Barytwasser trübt sich, und der gebildete Propionaldehyd destilliert mit den Wasser- und Alkoholdämpfen in die Vorlage über. Der Rückstand enthält Ammonsulfat. Er wurde noch einmal mit stärkerer Schwefelsäure behandelt. Dabei ging kein Aldehyd mehr über, ein Zeichen, daß sich in dem Rückstande neben dem Ammonsalz nicht noch etwa schwefelsaures Propylidendiamin oder Propylidenimid (vgl. S. 274) befand. Die schwefelsaure Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt, das entstehende Ammoniak abdestilliert und als Platinsalmiak bestimmt. Aus 1 g Äthylmalonyldihydrazid wurden so erhalten 0,718 g $PtCl_6(NH_4)_2$, entsprechend 0,055 g NH_3; die Ausbeute an Propionaldehyd beträgt darnach 26%.

Der Rohaldehyd wurde durch Destillation gereinigt und die Fraktion von 47—53° gesondert aufgefangen. Zur Charakterisierung wurde dieses Produkt in Propylidenbenzoylhydrazin[1]) übergeführt. Den bereits bekannten Eigenschaften wäre noch hinzuzufügen, daß die Verbindung schon beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser spurenweise in die Komponenten zerlegt wird, indem die warme Lösung deutlich nach Propionaldehyd riecht. Die Substanz schmilzt ferner in siedendem Wasser, also unter ihrem Schmp. 117°. Völlig gleiche Eigenschaften zeigte ein Präparat, das aus käuflichem Propionaldehyd und Benzhydrazid bereitet war.

0,1165 g gaben 0,2904 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.
0,1042 g gaben 14,7 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}ON_2$ (176):		Gefunden:
C	68,18	67,99%
H	6,82	7,00 „
N	15,91	16,09 „ .

Bei obiger Darstellung des Azids aus dem salzsauren Hydrazid betrug die Ausbeute, die indirekt aus der Menge des

[1]) Struve, dies. Journ. [2] 50, 304 (1894).

Anilids bestimmt wurde, bestenfalls 35—40% der Theorie. Die Ausbeute an Propionaldehyd aus dem Azid beträgt dagegen ca. 70%, wie ebenfalls indirekt aus der Menge des gebildeten Ammoniaks bzw. Platinsalmiaks ermittelt wurde. Auf das Hydrazid berechnet erhält man wegen der schlechten Ausbeute an Azid nur etwa 26% Aldehyd. Die Ausbeute wird um einige Prozente erhöht, wenn man zur Darstellung des Azids nicht das salzsaure Salz, sondern das freie Hydrazid verwendet, indem so die Verluste an Hydrazid bei der Umwandlung in das Hydrochlorid in Wegfall kommen. 100 g Äthylmalonyldihydrazid geben im Maximum 9,5 g Propionaldehyd.

Versuch, Propyliden-diamin bzw. Propyliden-imid zu isolieren.

Obiges Urethan (aus 5 g Hydrazid) wurden behufs möglichst vorsichtiger Zersetzung mit verdünnter Salzsäure unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade erwärmt und dann die Salzsäure gleichfalls im Vakuum abdestilliert. Der braune Rückstand erstarrte zum Teil krystallinisch. Auf Zusatz von absolutem Alkohol blieb eine geringe Menge eines weißen, krystallinischen Pulvers, welches kein Salmiak war, ungelöst. Um mehr von dieser Substanz zu gewinnen, wurde die Lösung filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Aus der so erhaltenen braunen Schmiere krystallisierte aber nichts mehr aus. Sie gab, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, nur geringe Mengen Propionaldehyd. Durch Erwärmen mit Natronlauge wurde Ammoniak ausgetrieben und als Platinsalmiak bestimmt. Erhalten 0,75 g NH_4Cl.

0,412 g Platinsalz gaben 0,1792 g Pt.

Berechnet für $PtCl_6(NH_4)_2$ (444):		Gefunden:
Pt	43,92	43,49%.

Propion-aldazin (Propyliden-azin), $C_2H_5.CH:N.N:CH.C_2H_5$.

Dieser Körper wurde nach dem gleichen Verfahren dargestellt, welches Curtius und Zinkeisen für die Gewinnung des Äthylidenazins angegeben haben.[1])

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 325 (1898).

In einem Kolben mit Rückflußkühler werden 50 g Propionaldehyd in 100 g Äther gelöst und unter Kühlung mit kaltem Wasser allmählich 22 g Hydrazinhydrat hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch mit Pottasche versetzt, wobei die Hauptmenge des Propionaldazins in den Äther übergeht, und die wäßrige Schicht noch 3—4 mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten ätherischen Auszüge mittelst Pottasche wird der Äther abgedampft und der Rückstand fraktioniert. Die Gesamtmenge destilliert zwischen 143—145° über. Die Ausbeute beträgt ca. 70%.

0,1042 g gaben 0,2448 g CO_2 und 0,1018 g H_2O.
0,1279 g gaben 28,0 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2$ (112):		Gefunden:
C	64,29	64,08 %
H	10,71	10,85 „
N	25,00	25,10 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Benzol bestimmt.

I. 0,0532 g gaben in 16,05 g Benzol 0,159° Depression.
II. 0,1014 g gaben in 16,05 g Benzol 0,296° Depression.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2$:	Gefunden: I.	II.
M	112	104	107.

Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer zu 0,844 bei 19° gefunden.

Der Brechungsexponent wurde mittelst Totalreflexion bestimmt. Der Grenzwinkel betrug für Natriumlicht 46° 30′ bei 18°, woraus sich der Brechungsexponent n zu 1,379 berechnet. Für das spez. Brechungsvermögen R ergibt sich daraus nach der Formel von Lorenz und Lorentz,

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d},$$

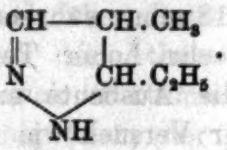
der Wert 0,274.

Propionaldazin bildet, frisch dargestellt, eine farblose Flüssigkeit von fischartigem Geruch. Es ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Nach einiger Zeit färbt es sich selbst in gut verschlossenen Gefäßen gelb. Gegen Alkalien ist die Substanz

ziemlich beständig. Durch Säuren wird sie sofort in Propionaldehyd und Hydrazinsalz gespalten.

Die Verbindung wurde gleichzeitig auch von **Franke**[1]) aus Propionaldehyd und Hydrazinsulfat unter Zusatz von Soda dargestellt.

4-Methyl-5-äthylpyrazolin,



Bringt man Propionaldazin mit Maleinsäure zusammen, so bräunt sich die Masse unter starker Erwärmung und riecht schwach nach Propionaldehyd. Man verfährt deshalb besser folgendermaßen:

1 Mol. Maleinsäure wird in absolutem Alkohol gelöst und allmählich unter Umschütteln mit 1 Mol. Propionaldazin versetzt. Hierbei wird die Lösung unter Selbsterwärmung siruparig. Beim Erkalten krystallisiert das bisher noch unbekannte **wasserfreie maleinsaure Hydrazin** in sehr feinen Nadeln aus, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

0,0898 g gaben 0,1056 g CO_2 und 0,0449 g H_2O.
0,0971 g gaben 16,4 ccm N bei 20° und 745 mm.

Berechnet für $C_4H_4O_4$, N_2H_4 (148):		Gefunden:
C	32,43	32,07 %
H	5,41	5,55 „
N	18,92	18,94 „ .

Schon **Foersterling** hat Diammoniumsalze der Maleinsäure dargestellt.[2]) Die Produkte schmolzen bei 127° und krystallisierten mit 1 bzw. 2 Mol. Wasser.

Obiges **wasserfreies** Salz schmilzt bei 144° unter Zersetzung. Es ist in Wasser und Alkohol schon in der Kälte löslich, in Äther unlöslich. Die wäßrige Lösung rötet blaues Lackmuspapier und reduziert ammoniakalische Silberlösung. Benzaldehyd gibt, mit einer wäßrigen Lösung der Substanz geschüttelt, sofort Benzaldazin.

---

[1]) Mon. 20, 873 (1899).
[2]) Dies. Journ. [2] 51, 393 (1995).

Die vom maleinsauren Hydrazin abgesaugte sirupöse Mutterlauge wurde mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge versetzt, worauf sich ein Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde über Pottasche getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Zunächst destillierte wenig 4-Methyl-5-äthylpyrazolin gegen 105—115° bei einem Druck von 18 mm, während die Hauptmenge des Rückstandes erst bei sehr hoher Temperatur übergetrieben werden konnte. Da die Ausbeute an dem Pyrazolin sehr schlecht war, wurde der Versuch wie folgt abgeändert:

Ein Lösung von 54 g Maleinsäure in absolutem Alkohol wurde mit 50 g Propionaldazin vermischt und zusammen mit der zunächst entstandenen Ausscheidung von Diammoniumsalz 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der sirupartigen Masse krystallisierte kein maleinsaures Hydrazin mehr aus. Das Produkt konnte weder in einer Kältemischung, noch durch längeres Stehen im Exsiccator zum Erstarren gebracht werden. Aus seiner alkoholisch-wäßrigen Lösung wurde mit Natronlauge ein gelbes Öl abgeschieden. Dieses wurde in Äther aufgenommen, die alkalische Flüssigkeit noch einige Male mit Äther ausgeschüttelt und die ätherischen Auszüge über Pottasche getrocknet. Hierauf wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Zunächst wurde das unter 18 mm bis 115° Übergehende gesondert aufgefangen und nochmals fraktioniert. Dabei gingen 3 g eines farblosen Öles zwischen 105—107° über. Bei weiterem Erhitzen stieg das Thermometer bis gegen 240°, ohne daß etwas abdestillierte. Unter dem gleichen Druck gingen dann zwischen 245—250° 28 g eines gelbrot gefärbten, dicken Öles über, welches weder im Exsiccator noch in einer Kältemischung erstarrte.

4-Methyl-5-äthylpyrazolin entsteht neben dem hoch siedenden Körper auch bei der Einwirkung von Propionaldehyd auf maleinsaures Hydrazin:[1])

5 g wasserhaltiges maleinsaures Hydrazin vom Schmelzpunkt 127°, erhalten nach dem Verfahren von Foersterling[2]),

---

[1]) Vgl. Curtius u. Foersterling, Ber. 27, 771 (1894).
[2]) Dies. Journ. [2] 51, 393 (1895).

wurden allmählich mit Propionaldehyd in geringem Überschuß versetzt. Hierbei bildete sich unter Verflüssigung und Selbsterwärmung ein Sirup, der nach dem Erkalten durch Ausschütteln mit Äther vom überschüssigen Aldehyd befreit wurde. Die zurückbleibende Masse wurde in verdünntem Alkohol gelöst und daraus mit Natronlauge ein Öl ausgefällt, das in Äther aufgenommen und über Pottasche getrocknet wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Unter 18 mm ging bis 115° nur sehr wenig über; der größte Teil, etwa 3,5 g, destillierte zwischen 240—250°.

4-Methyl-5-äthylpyrazolin bildet eine zwischen 105° und 107° bei 18 mm siedende, pfeffermünzähnlich riechende, farblose Flüssigkeit. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Base gegen 180° fast unzersetzt. Sie ist mit Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnis mischbar. In Wasser ist sie sehr schwer löslich.

0,1045 g gaben 0,2448 g CO_2 und 0,1056 g H_2O.
0,1008 g gaben 21,5 ccm N bei 12° und 756 mm.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2$ (112):		Gefunden:
C	64,29	63,89 %
H	10,71	11,23 „
N	25,00	25,19 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Benzol bestimmt.

I. 0,0736 g gaben in 16,53 g Benzol 0,210° Depression.
II. 0,1150 g gaben in 16,53 g Benzol 0,326° Depression.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2$:	Gefunden: I.	II.
M	112	106	107.

Gegen Säuren ist 4-Methyl-5-äthylpyrazolin sehr beständig. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure. Auch bei längerem Kochen dieser Lösung wird kein Hydrazinsalz abgespalten: Die Flüssigkeit gab danach beim Schütteln mit Benzaldehyd keine Spur von Benzaldazin. Die wäßrige Lösung der Base gibt mit Silbernitrat eine weiße Fällung, die beim Zusatz von ganz geringen Mengen Ammoniak reichlicher wird, aber in überschüssigem Ammoniak sich auflöst. In der Wärme wird diese Lösung reduziert. Mit Fehlingscher Lösung ent-

steht ein blauer Niederschlag, der durch Kochen weder gelöst, noch reduziert wird. Ebenso tritt beim Erwärmen mit Kupferacetat eine Fällung ein. Mit Quecksilberchlorid gibt die wäßrige Lösung der Base einen weißen Niederschlag, welcher beim Kochen nicht reduziert wird. Eine ätherische Lösung von Pikrinsäure erzeugt in einer ebensolchen des Pyrazolins eine gelbe, ölige Fällung, die auch in der Kälte nicht fest wird. In konzentrierter Salzsäure löst sich die Base zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Eintrocknen nicht krystallinisch wird sowie mit Platinchlorid keine Fällung und beim Eindunsten kein krystallisierendes Salz gibt. Die salzsaure Lösung färbt Holzstoff intensiv gelb.

Wird die Lösung der Base in Tetrachlorkohlenstoff mit einer ebensolchen Lösung von Brom versetzt, so wird das Brom unter Entfärbung verbraucht. Es entsteht unter Selbsterwärmung eine orangerote, ölige Fällung, während Ströme von Bromwasserstoff entweichen; diese Fällung, welche sehr wahrscheinlich 4-Methyl-5-äthyldibrompyrazol darstellt, ist in Alkohol löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt. Versetzt man die schwach alkalische Lösung des Pyrazolins unter Eiskühlung mit einer wäßrigen Lösung von p-Diazotoluolsulfat, so entsteht ein ziegelroter Azokörper, der sich in konzentrierter Salzsäure mit tief blauvioletter Farbe löst. Diese Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser hellrot und läßt beim Neutralisieren mit Ammoniak den Farbstoff in gelbroten Flocken wieder fallen.

Körper $C_{24}H_{42}N_6$. Diese hochsiedende Substanz (S. 318) bildet das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Maleinsäure auf Propionaldazin (Analyse I) bzw. von Propionaldehyd auf maleinsaures Hydrazin (Analyse II).

I. 0,0981 g gaben 0,2495 g CO_2 und 0,0885 g H_2O.
0,1124 g gaben 20,0 ccm N bei 15° und 743 mm.

II. 0,1055 g gaben 0,2679 g CO_2 und 0,0978 g H_2O.
0,1086 g gaben 18,8 ccm N bei 11° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{42}N_6$ (414):	Gefunden: I.	II.
C	69,57	69,36	69,25 %
H	10,14	10,02	10,30 „
N	20,29	20,36	20,48 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Benzol bestimmt.

I. 0,089 g gaben in 15,23 g Benzol 0,074° Depression.
II. 0,155 g gaben in 15,23 g Benzol 0,129° Depression.

	Berechnet für $C_{24}H_{42}N_6$:	Gefunden: I.	II.
M	414	395	395.

Der Körper, welcher nicht krystallisiert erhalten werden konnte, bildet ein gelbrotes, dickes Öl, das unter 18 mm bei 245—250° siedet und in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Wasser fast unlöslich ist. Er verhält sich wie eine Base, färbt rotes Lackmuspapier blau und wird von Säuren leicht aufgenommen. Die Substanz reduziert ammoniakalische Silberlösung bei mäßiger Wärme.

Bemerkenswert ist, daß sämtliche Salze der Verbindung mit Säuren nur in öliger Form erhalten werden konnten, eine Beobachtung, welche Curtius und Zinkeisen[1]) an vielen trisubstituierten Pyrazolinen gemacht haben. Das salzsaure Salz scheidet sich stets ölig aus, wenn man z. B. zur alkoholischen oder ätherischen Lösung des Körpers Salzsäuregas bringt, oder wenn man die Base in wäßriger Salzsäure auflöst. Ätherische Oxalsäure, zur ebensolchen Lösung des Körpers gefügt, bewirkt ebenfalls nur eine ölige Fällung. Auch Pikrinsäure gibt, zur ätherischen Lösung gesetzt, ein gelbes, öliges Produkt. Diese Fällungen erstarrten weder im Exsiccator, noch in einer Kältemischung. Die wäßrige Lösung gibt mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag. Die salzsaure Lösung färbt Holzstoff intensiv gelb.

Mit p-Diazotoluolsulfat liefert die Verbindung in sehr schwach alkalischer Lösung unter Eiskühlung einen gelben Farbstoff; dieser konnte aber auch nicht isoliert werden, da er sehr leicht verharzt. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Azokörper zu einer tiefroten Flüssigkeit und kann durch Natronlauge wieder gefällt werden. Beim Verdünnen der salzsauren Lösung mit Wasser dissoziiert die Substanz und nimmt eine mehr blauviolette Farbe an.

Die Konstitution der hochsiedenden Base ist noch nicht sicher festgestellt. Sie besteht zweifellos aus vier Molekülen

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 310 (1898).

der einfachen Base. Dabei gehen zwei Atome Stickstoff und sechs Atome Wasserstoff verloren. Dieser Verlust entspricht also 2 Mol. Ammoniak, die in der Tat zum größten Teil in der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher die beiden Pyrazoline bei der Darstellung gefällt wurden, sich finden.

Aus 10 g Propionaldazin wurden nach der Umlagerung 0,7 g 4-Methyl-5-äthylpyrazolin und 5,5 g der Base $C_{24}H_{42}N_6$ erhalten. Nachdem die Pyrazoline durch Ausäthern entfernt waren, wurde die alkalische Lösung mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Das übergehende Ammoniak wurde als Salmiak gewogen und zur Analyse weiter in Platinsalmiak übergeführt. Erhalten: 1,16 g NH_4Cl. Erwartet wurden nach der Gleichung,

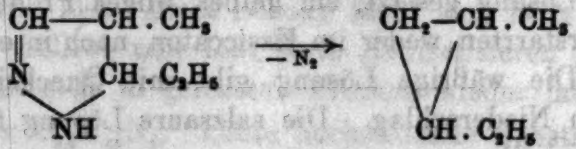
$$4\,C_6H_{12}N_2 = C_{24}H_{42}N_6 + 2\,NH_3,$$

1,42 g NH_4Cl.

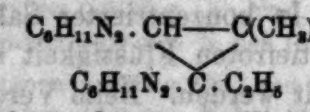
0,445 g Platinsalz gaben 0,1935 g Pt.

Berechnet für $PtCl_6(NH_4)_2$ (444):	Gefunden:
Pt 43,92	43,48 %.

Vielleicht sind 4 Mol. 4-Methyl-5-äthylpyrazolin in der Weise zusammengetreten, daß aus dem einen Molekül nach Analogie der Zersetzung der Pyrazolincarbonsäureester[1]) unter Stickstoffabspaltung ein Trimethylenring entsteht, welcher noch eine Methyl- und Äthylgruppe enthält,



und der sich sodann im statu nascendi mit drei weiteren Molekülen des Pyrazolins unter Austritt von Wasserstoff vereinigt. Die Konstitution würde nach dieser Annahme durch das Formelbild



auszudrücken sein und wäre vollkommen analog der des von Curtius und Zinkeisen aus Äthylidenazin neben 5-Methylpyrazolin erhaltenen Produktes.[2]) Hiernach enthielte der

[1]) Ed. Buchner, Ann. Chem. 273, 229 (1893).

[2]) Dies. Journ. [2] 58, 332 (1898).

Körper noch drei 4-Methyl-5-äthylpyrazolinkerne; wie aus obigem hervorgeht, zeigt die Verbindung in der Tat alle Reaktionen des einfachen 4-Methyl-5-äthylpyrazolins.

Säuert man nach Abscheidung der beiden Pyrazoline die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt Fumarsäure [1]) aus. Der daraus zur Charakterisierung dargestellte Fumarsäuredimethylester [2]) krystallisierte in den bekannten langen Prismen vom Schmp. 103°.

0,1261 g gaben 0,2299 g CO_2 und 0,0641 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_8O_4$ (144):		Gefunden:
C	50,00	49,72 %
H	5,55	5,65 „ .

Der Dimethylester wurde endlich noch mit starkem, wäßrigem Ammoniak längere Zeit stehen gelassen, wobei Fumaramid [3]) als sandiges Pulver erhalten wurde.

III. Hydrazid und Azid der Benzylmalonsäure.

[Nach Versuchen von **Owen E. Mott.** [4])]

Benzyl-malonsäure-dihydrazid,

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{matrix}CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{matrix}.$$

100 g Benzylmalonsäurediäthylester, der am besten nach dem schönen, neuen Verfahren von Leuchs [5]) dargestellt wird,

---

[1]) Vgl. Foersterling, dies. Journ. [2] 51, 395 (1895).

[2]) Ebenda.

[3]) Curtius u. Koch, dies. Journ. [2] 38, 478 (1888).

[4]) Owen E. Mott, „Über Benzylmalonhydrazid". Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von E. Geisendörfer. Die Arbeit enthält, wie mir der Verfasser mehrere Jahre nach seiner Promotion freiwillig eingestanden, zahlreiche falsche Analysen. Ich habe darauf die ganze Untersuchung in meinem Institut durch Herrn Wilhelm Sieber unter Leitung von Herrn Prof. Darapsky wiederholen lassen. Es gelang dabei, die Ausbeute an Azid aus dem Hydrazid beträchtlich zu steigern sowie ferner das Urethan fast quantitativ in Phenylacetaldehyd überzuführen. Ich gebe darum im folgenden nur die neuen Beobachtungen von Sieber wieder, ohne weiter auf die leider fast durchweg unzuverlässigen Angaben von Mott einzugehen. Curtius.

[5]) Ber. 44, 1509 (1911).

werden mit 50 g Hydrazinhydrat unter Zusatz von 10 ccm absolutem Alkohol 6 Stunden lang im Schliffkolben unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird die erhaltene weiße Krystallmasse abgesaugt, mit wenig Alkohol und nachher mit Äther gewaschen und auf Ton im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 91,5 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man reines Benzylmalonyldihydrazid in feinen, glänzenden Nadeln, die bei 164° schmelzen. Die Substanz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und in Äther unlöslich. Aus der warmen alkoholischen Lösung scheidet sich das Hydrazid beim Erkalten zunächst als gallertartige Masse aus, die sich erst nach einiger Zeit infolge Bildung von Krystallen trübt.

0,1099 g gaben 0,2194 g CO_2 und 0,0673 g H_2O.
0,0448 g gaben 10,0 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_4$ (222):		Gefunden:
C	54,05	54,45 %
H	6,31	6,80 „
N	25,22	25,44 „ .

Dihydrochlorid. 30 g obigen Hydrazids werden in 150 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung zunächst 200 bis 250 ccm alkoholische Salzsäure und sodann das gleiche Volumen Äther hinzugefügt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird nach 1—2 stündigem Stehen abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute bis zu 93% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt, frisch dargestellt, bei 135°; beim Aufbewahren steigt der Schmelzpunkt, indem das Salz spontan unter Abspaltung von Diammoniumchlorid in cyclisches sekundäres Benzylmalonylhydrazid (vgl. S. 325) übergeht. Das Salz ist spielend löslich in Wasser, leicht in Alkohol und unlöslich in Äther.

0,1299 g gaben 21,7 ccm N bei 18° und 750 mm.
0,1068 g gaben 0,1052 g AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_4$, 2HCl (295):		Gefunden:
N	18,98	19,04 %
Cl	24,07	24,37 „ .

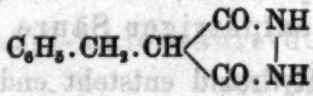
Dibenzalverbindung. Fällt beim Schütteln des Dihydrazids in wäßriger Lösung mit dem gleichen Gewicht Benzaldehyd als weiße, flockige Masse aus und bildet nach zwei-

maligem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Essigsäure kleine Nadeln vom Schmp. 220°. Das Produkt ist in Eisessig leicht, in Alkohol schwer, in Benzol noch weniger löslich und in Äther ganz unlöslich.

0,1421 g gaben 0,3773 g CO_2 und 0,0707 g H_2O.
0,0901 g gaben 11,3 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{22}O_2N_4$ (398):		Gefunden:
C	72,36	72,42 %
H	5,53	5,53 „
N	14,07	14,18 „ .

Sekundäres Benzyl-malonsäure-hydrazid,



1. Aus salzsaurem Benzyl-malonsäure-dihydrazid durch Erhitzen.

10 g trockenes salzsaures Hydrazid werden, auf einem Uhrglas ausgebreitet, 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Wasser angerührt, abgesaugt und zweimal aus heißem 50 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so das sekundäre Hydrazid in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 241°. Die Ausbeute beträgt 5,9 g, entsprechend 92 % der Theorie. Die Substanz ist in Alkohol löslich, sehr leicht in heißem und sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther oder Ligroin.

Die gleiche Verbindung wird auch bei mehrtägigem Aufbewahren des salzsauren Hydrazids besonders in feuchtem Zustande erhalten. Diese Entstehung entspricht ganz der von Jordan[1]) beobachteten Bildung von sekundärem Phenylpropionsäurehydrazid bei längerem Stehen der wäßrigen Lösung des salzsauren primären Hydrazids.

2. Aus Benzyl-malonsäure-dihydrazid und Jod.

5 g Hydrazid werden in 30 g Alkohol gelöst und auf dem Wasserbad allmählich mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 2,7 g Jod versetzt. Bei jedesmaligem Zusatz einer

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 305 (1901).

neuen Jodmenge tritt Gasentwicklung auf. Nachdem die Hälfte des Jods eingetragen, beginnt die Abscheidung des sekundären Hydrazids. Man erhitzt die Mischung noch eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade weiter, saugt dann ab und wäscht mit Wasser gut aus.

Statt in alkoholischer Lösung zu arbeiten, kann man das primäre Hydrazid auch in wenig Wasser auflösen und Jodtinktur wie vorher hinzufügen. Dampft man nach beendigter Reaktion die Hauptmenge des Wassers und Alkohols ab, so fällt das sekundäre Hydrazid aus.

3. Aus Benzyl-malonsäure-dihydrazid und salpetriger Säure.

Das sekundäre Hydrazid entsteht endlich auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des Azids (vgl. S. 276), aus dem primären Hydrazid und salpetriger Säure, besonders beim Arbeiten in schwach mineralsaurer Lösung (vgl. S. 327).

Die auf allen drei Wegen erhaltenen Produkte waren miteinander identisch. Sie zeigten nach dem Umkrystallisieren aus 50 prozent. Alkohol den gleichen Schmp. 241° und auch bei der Analyse die gleiche Zusammensetzung:

I. Substanz nach 1. dargestellt.

0,1552 g gaben 0,3591 g CO_2 und 0,0743 g H_2O.
0,1155 g gaben 15,6 ccm N bei 25° und 756 mm.

II. Substanz nach 2. dargestellt.

0,1225 g gaben 0,2829 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.
0,1152 g gaben 15,1 ccm N bei 15° und 742 mm.

III. Substanz nach 3. dargestellt.

0,2010 g gaben 0,4679 g CO_2 und 0,0967 g H_2O.
0,1198 g gaben 15,87 ccm N bei 20° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (190):	Gefunden: I.	II.	III.
C	63,16	63,10	62,98	63,49 %
H	5,26	5,32	5,40	5,26 „
N	14,74	14,98	14,98	15,00 „ .

Das Molekulargewicht wurde durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung der Substanz in Eisessig bestimmt.

I. Substanz nach 1. dargestellt.

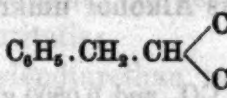
0,1210 g gaben in 13,63 g Eisessig 0,198° Depression.
0,1738 g „ „ „ „ 0,288° „
0,2636 g „ „ „ „ 0,439° „

II. Substanz nach 2. dargestellt.

0,1319 g gaben in 12,51 g Eisessig 0,237° Depression.
0,1928 g „ „ „ „ 0,354° „
0,2542 g „ „ „ „ 0,458° „
0,2873 g „ „ „ „ 0,524° „

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden: I.			Gefunden: II.			
M	190	175	173	172;	174	170	173	171.

Benzyl-malonsäure-diazid,



Salzsaures Benzylmalonsäuredihydrazid (1 Mol.) wird in wenig Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und unter Rühren und Eiskühlung eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit (2 Mol.) langsam zufließen gelassen. Das entstehende Azid wird dabei vom Äther aufgenommen, während das daneben gebildete sekundäre Hydrazid (vgl. S. 326) in weißen Blättchen aus der wäßrigen Lösung ausfällt. Nachdem alles Nitrit eingetragen, wird der gelb gefärbte Äther abgegossen, die wäßrige Flüssigkeit noch einmal mit Äther durchgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge mit wenig Wasser gewaschen und dann bei 0° eine Stunde lang über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Beim Abblasen des Äthers hinterbleibt das Azid als gelbes Öl, das in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich ist und beim Erhitzen lebhaft verpufft. Das in der wäßrigen Lösung abgeschiedene sekundäre Hydrazid wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus 35 g salzsaurem Salz wurden so 5 g sekundäres Hydrazid erhalten. Die Bildung dieses Nebenproduktes wird bei Gegenwart überschüssiger Mineralsäure entsprechend folgender Vorschrift beinahe völlig verhindert:

11,1 g Benzylmalonsäuredihydrazid werden in einer wieder erkalteten Mischung von 9,8 g konzentrierter Schwefelsäure und 44 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm Äther versetzt und bei −5°

unter gleichzeitigem Durchrühren der beiden Schichten eine Lösung von 10,35 g Natriumnitrit in 21 ccm Wasser tropfenweise hinzugegeben. Die weitere Behandlung ist die gleiche wie oben.

Benzyl-malonsäure-dianilid,

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{matrix}.$$

Die ätherische Lösung des Azids aus 5 g salzsaurem Hydrazid wird mit 6,3 g frisch destilliertem Anilin versetzt und auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Gleich beim Anwärmen ist Geruch nach Stickstoffwasserstoff wahrzunehmen. Nach 4 stündigem Kochen wird der Äther verdampft und das zurückbleibende Anilid aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 217°.

0,1482 g gaben 0,4162 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.
0,1296 g gaben 9,3 ccm N bei 13° und 740 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{20}O_2N_2$ (344):		Gefunden:
C	76,74	76,59 %
H	5,81	6,00 „
N	8,14	8,25 „ .

Benzyl-methylen-diurethan,

$$C_6H_5.CH_2.CH\begin{matrix}NH.CO_2C_2H_5\\NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung des Azids aus 11,1 g Benzylmalonyldihydrazid (vgl. S. 327) wird mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung werden der Äther und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Der Rückstand erstarrt beim Stehen im Vakuumexsiccator zu einer gelblich weißen, krystallinischen Masse. Ausbeute: 10,5 g. Durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol erhält man reines Benzylmethylendiurethan in äußerst feinen, weißen, filzigen Nadeln vom Schmp. 166°. Es ist in Äther und Alkohol leicht, in Benzol schwerer löslich, und in Wasser und Ligroin unlöslich.

0,1326 g gaben 0,2944 g CO_2 und 0,0868 g H_2O.
0,0988 g gaben 9,3 ccm N bei 25° und 742 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4N_2$ (280):		Gefunden:
C	60,00	60,55 %
H	7,14	7,27 „
N	10,00	10,24 „ .

Phenylacetaldehyd, $C_6H_5.CH_2.CHO$; aus Benzyl-methylen-diurethan.

Das Urethan wurde zuerst mit überschüssiger 25prozent. Schwefelsäure zersetzt; die Ausbeute an Aldehyd ist aber unter diesen Bedingungen nur sehr gering, indem der Aldehyd durch die Mineralsäure offenbar größtenteils zu dem von Stobbe und Lippold[1]) in neuerer Zeit untersuchten Triphenylparaldehyd polymerisiert wird. Wendet man dagegen nur die berechnete Menge 2prozent. Schwefelsäure an, so wird die Ausbeute nahezu quantitativ:

4,2 g Benzylmethylendiurethan werden mit 50 g 2prozent. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch mit Wasserdampf destilliert. Der entstehende Aldehyd geht dabei als farbloses Öl von eigentümlichem Geruch mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat wird in einer Lösung von 2,04 g Benzhydrazid in 100 ccm Wasser aufgefangen, wobei sich sofort Phenylacetaldehydbenzhydrazon als weißer Niederschlag abscheidet. Ausbeute: 3,5 g Benzhydrazon, entsprechend 98% der Theorie.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Destillat für sich aufgefangen, der Aldehyd mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Dabei ging reiner Phenylacetaldehyd bei 81—82° unter 12 mm Druck über. Erhalten wurden 1 g oder 55,5%.

Zum Vergleich wurde der Aldehyd auch nach dem von Rassow und Burmeister[2]) verbesserten Verfahren von Erlenmeyer sen. und Lipp[3]) aus β-Phenyl-α-chlormilchsäure dargestellt:

Die zur Umwandlung der Zimtsäure in Phenylchlormilchsäure erforderliche Lösung von Kaliumhypochlorit wurde statt

---

[1]) Dies. Journ. [2] 90, 277 (1914).
[2]) Dies. Journ. [2] 84, 473 (1911).
[3]) Ann. Chem. 219, 179 (1883).

aus Chlorkalk einfacher direkt nach der bequemen Vorschrift von Graebe[1]) bereitet. 74 g Zimtsäure wurden mit 35 g Pottasche in 250 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von Kaliumhypochlorit vermischt, die durch Einleiten von Chlor aus 31,6 g Kaliumpermanganat und 200 ccm konzentrierter Salzsäure in eine Lösung von 62 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Wasser hergestellt war. Die weitere Verarbeitung sowie die Überführung der Phenylchlormilchsäure in Phenylacetaldehyd erfolgte genau nach den Angaben von Rassow und Burmeister. Der so erhaltene Aldehyd zeigte den Siedepunkt 78° bei 10 mm und war völlig identisch mit dem aus Benzylmethylendiurethan gewonnenen Produkt.

Phenylacetaldehyd-benzhydrazon, $C_6H_5.CH_2.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5$.

Bei dem Versuche, das Azin des Phenylacetaldehyds durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von Hydrazinsulfat mit dem Aldehyd darzustellen, erhält man zunächst einen weißen, flockigen Niederschlag, der aber sofort verschmiert und sich nicht umkrystallisieren läßt. Ganz beständig dagegen sind die Kondensationsprodukte des Aldehyds mit Benzhydrazid und mit m-Nitrobenzhydrazid.

Die Darstellung des Benzhydrazons aus dem bei der Zersetzung des Urethans mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen aldehydhaltigen Destillat wurde bereits oben beschrieben. Die gleiche Substanz entsteht auch aus dem reinen Aldehyd, indem man gleiche Mengen Aldehyd und Benzhydrazid in möglichst wenig absolutem Alkohol löst und das Gemisch eine halbe Stunde lang stehen läßt. Auf Zusatz von Wasser fällt das Kondensationsprodukt als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus einer Mischung von 1 Raumteil Alkohol und 9 Raumteilen Äther erhält man farblose Nadeln, die bei 148—149° schmelzen. Das Benzhydrazon ist in Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich und in Wasser unlöslich.

0,2218 g gaben 0,6169 g CO_2 und 0,1227 g H_2O.
0,2314 g gaben 24,5 ccm N bei 21° und 750 mm.

---

[1]) Ber. 35, 2753 (1902).

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$ (238):		Gefunden:
C	75,63	75,86 %
H	5,88	5,91 „
N	11,77	11,82 „ .

Phenylacetaldehyd-m-nitrobenzhydrazon,
$C_6H_5.CH_2.CH{:}N.NH.CO.C_6H_4.NO_2$.

Scheidet sich beim Zusammenbringen von 2 g Phenylacetaldehyd und 2,8 g m-Nitrobenzhydrazid in konzentrierter absolut alkoholischer Lösung nach kurzem Stehen als weißer, krystallinischer Niederschlag aus und bildet nach zweimaligem Umlösen aus heißem gewöhnlichem Alkohol kleine Krystalle vom Schmp. 152°.

0,2496 g gaben 0,5828 g CO_2 und 0,1035 g H_2O.
0,2376 g gaben 30,8 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3N_3$ (283):		Gefunden:
C	63,60	63,64 %
H	4,59	4,64 „
N	14,84	14,82 „ .

IV. Hydrazid und Azid der m-Xylylmalonsäure.

[Bearbeitet von **Carlo Marangolo.**[1])]

m-Xylyl-malonsäure-dihydrazid,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{cases}CO.NH.NH_2\\CO.NH.NH_2\end{cases}.$$

Der erforderliche m-Xylylmalonsäurediäthylester wurde nach den Angaben von Poppe[2]) dargestellt. 132 g m-Xylylbromid gaben durchschnittlich 88 g Ester vom Siedepunkt 178—180° bei 16 mm, entsprechend 46,7 %. Eine bessere Ausbeute dürfte nach dem neuen Verfahren von H. Leuchs[3]) die Anwendung eines großen Überschusses von freiem Malonester liefern.

[1]) Carlo Marangolo, „Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf m-Xylylmalonsäurediäthylester". Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning.

[2]) Ber. 23, 109 (1890).

[3]) Ber. 44, 1507 (1911).

I. 0,1591 g gaben 0,3973 g CO_2 und 0,1134 g H_2O.
II. 0,1658 g gaben 0,4133 g CO_2 und 0,1114 g H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4$ (264):	Gefunden: I.	II.
C	68,18	68,10	67,99 %
H	7,58	7,92	7,47 „ .

Zur Überführung in m-Xylylmalonsäuredihydrazid werden 60 g obigen Esters mit 22,7 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) in einem Schliffkolben unter Rückfluß 5—6 Stunden lang gekocht. Der Ester löst sich dabei allmählich auf, und nach dem Abkühlen erstarrt die gelbe Flüssigkeit zu einer weißen, strahlig-krystallinischen Masse des Hydrazids. Man saugt die Mutterlauge gut ab, zerreibt das feste Produkt in einer Reibschale mit Alkohol, saugt wiederum scharf ab und wäscht mit Alkohol und Äther gut aus. Da die Mutterlauge noch viel unangegriffenen Ester enthält, wird sie nochmals mit etwas Hydrazinhydrat versetzt und von neuem längere Zeit gekocht und diese Operation 3—4 mal wiederholt. Zur Reinigung wird das asbestähnliche Rohprodukt aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es scheidet sich daraus beim Erkalten in seidenglänzenden, anisotropen Nädelchen ab, welche bei 174° schmelzen. Die Ausbeute an reinem Hydrazid beträgt etwa 47 g, entsprechend 88% der Theorie.

I. 0,1392 g gaben 0,2829 g CO_2 und 0,0818 g H_2O.
0,1073 g gaben 22 ccm N bei 13° und 749 mm.
II. 0,0475 g gaben 0,0976 g CO_2 und 0,0295 g H_2O.
0,1260 g gaben 27 ccm N bei 23° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_4$ (236):	Gefunden: I.	II.
C	55,93	55,42	56,04 %
H	6,78	6,53	6,90 „
N	23,73	23,88	23,63 „ .

m-Xylylmalonyldihydrazid ist in kaltem Alkohol und Wasser schwer, in heißem Alkohol, Wasser, Eisessig und Aceton leicht löslich, in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform dagegen unlöslich. Es wird auch von verdünnten Mineralsäuren unter Salzbildung leicht aufgenommen. Konzentriertere Säuren und Alkalien spalten das Hydrazid beim Kochen in seine Komponenten.

Dihydrochlorid. In die alkoholische Lösung des Hydrazids wird unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von weißen, glänzenden, blättrigen Krystallen. Diese werden abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol und wasserfreiem Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali getrocknet. Das Salz schmilzt bei 135—136° unter Aufschäumen. Es ist hygroskopisch, in Wasser und warmem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol schwerer löslich, in Äther unlöslich.

I. 0,1004 g gaben 0,0910 g AgCl.
II. 0,2469 g gaben 0,2268 g AgCl.

	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2N_4$, 2HCl (309):	Gefunden: I.	II.
Cl	22,98	22,42	22,72 %.

Dibenzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids (1 Mol.) mit Benzaldehyd (2 Mol.) als weißer, anfangs flockiger, dann körnig werdender Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man weiße, kleine, glänzende Nadeln, die bei 219° schmelzen und in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol löslich, in Äther dagegen unlöslich sind.

0,1115 g gaben 0,2982 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.
0,1280 g gaben 15 ccm N bei 16° und 759,5 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{24}O_2N_4$ (412):		Gefunden:
C	72,82	72,94 %
H	5,82	5,54 „
N	13,59	13,65 „ .

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird analog aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd dargestellt und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, weiße Kryställchen vom Schmelzpunkt 185—186°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

0,0462 g gaben 5,4 ccm N bei 26° und 750,5 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{24}O_4N_4$ (444):		Gefunden:
N	12,61	12,80 %.

Diacetonverbindung. Das Hydrazid wird kurze Zeit mit überschüssigem wasserfreiem Aceton gekocht und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten fällt das Kondensationsprodukt als weißes Krystallmehl aus.

Durch Umlösen aus wenig Alkohol erhält man winzige, weiße Nadeln. Die Substanz wird von Alkohol und Wasser spielend, von Äther oder Benzol schwerer aufgenommen. Schmelzpunkt gegen 182°.

0,0807 g gaben 0,1917 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.
0,0790 g gaben 12,9 ccm N bei 28° und 754,5 mm.

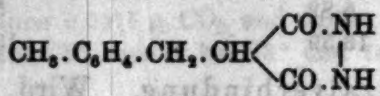
Berechnet für $C_{17}H_{24}O_2N_4$ (316).		Gefunden:
C	64,56	64,78 %
H	7,59	7,88 „
N	17,72	17,78 „ .

Dibenzophenonverbindung. Man erhitzt das Hydrazid mit der berechneten Menge Benzophenon einige Stunden lang im Ölbad. Bei etwa 120° schmelzen die Substanzen zusammen. Man steigert die Temperatur allmählich bis 160°. Das Produkt erstarrt beim Erkalten zu einer gelbbraunen, harten Krystallmasse. Die Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 164° und ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser.

I. 0,1061 g gaben 8,8 ccm N bei 14° und 753 mm.
II. 0,1353 g gaben 11,6 ccm N bei 23° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{37}H_{32}O_2N_4$ (564):	Gefunden: I.	II.
N	9,93	9,67	9,55 %.

Sekundäres m-Xylyl-malonsäure-hydrazid,



Das primäre Hydrazid wird in der 8fachen Menge Alkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich mit Jod versetzt, bis die Jodfärbung bestehen bleibt. Bei jedesmaligem Zusatz einer neuen Portion Jod tritt Gasentwicklung auf. Beim Erkalten krystallisiert das cyclische Hydrazid aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und aus 50prozent. Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen weißen, glänzenden Nädelchen schmelzen bei 236—237° und sind in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Ligroin unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heißem Alkohol, Wasser und Eisessig leichter löslich.

0,1344 g gaben 16,2 ccm N bei 15° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$ (204):		Gefunden:
N	13,73	13,97 %.

Die gleiche Substanz entsteht auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des Azids (vgl. S. 276).

m-Xylyl-malonsäure-diazid,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{matrix}CO.N_3\\CO.N_3\end{matrix}.$$

Dieses Azid wird aus dem Dihydrochlorid des primären Hydrazids in gleicher Weise wie Benzylmalonsäurediazid (vgl. S. 327) gewonnen und bleibt beim Verdunsten der über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung als Öl zurück, das weder durch Abkühlen, noch durch Stehen im Vakuum zur Erstarrung gebracht werden konnte. Das Öl mischt sich leicht mit Alkohol, Äther und Benzol. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft es mit rußender Flamme. Das Azid ist auch in der Kälte nur kurze Zeit beständig und entwickelt in feuchtem Zustande Kohlendioxyd und Stickstoff. Wegen der leichten Zersetzlichkeit wurde die Substanz nicht analysiert.

Bei der Bereitung des Azids scheidet sich stets eine weiße, in Wasser und in Äther unlösliche Substanz in geringer Menge ab. Dieses Produkt wurde noch nicht näher untersucht, ist aber nach seiner Entstehungsweise, dem Schmp. 234° und den übrigen Eigenschaften zweifellos identisch mit obigem sekundärem m-Xylylmalonsäurehydrazid.

m-Xylyl-malonsäure-dianilid,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{matrix}CO.NH.C_6H_5\\CO.NH.C_6H_5\end{matrix}.$$

Fällt bei längerem Stehen einer frisch bereiteten ätherischen Azidlösung mit etwas mehr als der berechneten Menge frisch destillierten Anilins (4 Mol.) in weißen, glänzenden Blättern aus und wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 193°.

I. 0,0365 g gaben 0,1034 g CO_2 und 0,0210 g H_2O.
0,0970 g gaben 6,8 ccm N bei 20° und 754 mm.
II. 0,0398 g gaben 0,1124 g CO_2 und 0,0227 g H_2O.

	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_2N_2$ (358):	Gefunden: I.	II.
C	77,10	77,26	77,02 %
H	6,14	6,39	6,33 „
N	7,82	7,78	— .

Das Anilid wurde auf anderem Wege, aus dem Ester und Anilin, bereits von Poppe[1]) dargestellt, der den Schmelzpunkt etwas niedriger (bei 188°) fand.

m-Xylyl-malonsäure-di-p-toluidid,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{cases}CO.NH.C_6H_4.CH_3\\CO.NH.C_6H_4.CH_3\end{cases}.$$

Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung entsteht analog dem Anilid durch Behandeln der ätherischen Lösung von m-Xylylmalonyldiazid mit p-Toluidin und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine, weiße Nadeln vom Schmp. 190°.

I. 0,1238 g gaben 8 ccm N bei 16° und 740 mm.
II. 0,1057 g gaben 6,6 ccm N bei 18° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_2N_2$ (386):	Gefunden: I.	II.
N	7,25	7,33	7,05 % .

m-Xylyl-methylen-diurethan,

$$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH\begin{cases}NH.CO_2C_2H_5\\NH.CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Bringt man eine frisch bereitete, getrocknete, ätherische Azidlösung mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols zusammen, so tritt schon in der Kälte Gasentwicklung ein. Durch gelindes Erwärmen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wird die Entwicklung lebhafter. Die entweichenden Gase wurden der Reihe nach durch Silbernitratlösung, dann durch Barytwasser geleitet und endlich über Wasser aufgefangen. Die Silberlösung trübte sich kaum — es entstanden nur Spuren von Silberazid —, die Barytlösung zeigte eine stärkere Trübung von kohlensaurem Baryum, und das über Wasser aufgefangene Gas erwies sich als Stickstoff. Nach etwa einstündigem Er-

[1]) Ber. 23, 111 (1890).

hitzen ist die Reaktion beendet. Man läßt den Äther während des Kochens nach und nach durch den Kühler verdunsten. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt ein dickes, honigähnliches, rotgelbes Öl, welches weder im Kältegemisch, noch durch Reiben Neigung zur Krystallisation zeigt. Bei langem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure erstarrt das Öl zu einer harzähnlichen, zähen Masse. Das Produkt ist schon in der Kälte in Äther und Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Das so erhaltene rohe Urethan liefert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd m-Tolylacetaldehyd, welcher an seinem angenehmen, eigenartigen Geruch zu erkennen ist; die schwefelsaure Lösung enthält Ammonsulfat.

m-Tolylacetaldehyd, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CHO$.

Obiges Urethan wird mit verdünnter Schwefelsäure am absteigenden Kühler destilliert. Der entstehende Aldehyd geht mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich allmählich auf der Oberfläche des trüben Destillats als helles Öl an. Leider verharzt bei dieser Behandlung mit Säure das Urethan zum größten Teil. Diese unangenehme Erscheinung ist indessen wohl nur auf die Anwendung überschüssiger und nicht genügend verdünnter Schwefelsäure zurückzuführen (vgl. S. 329). Beim Erkalten erstarrt das rückständige Harz zu einem dunkelgelben, amorphen Produkt, welches in Alkohol und Äther leicht löslich ist. Das Destillat wird mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung kurze Zeit über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Siedep. 99—100° bei 18 mm.

m-Tolylacetaldehyd ist ein angenehm riechendes, hellgelbes, lichtbrechendes Öl. Er reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung. Durch Erhitzen mit Alkalilauge verharzt er. Bei der Verbrennung wurde immer bedeutend zu wenig Kohlenstoff gefunden; m-Tolylacetaldehyd gleicht also hierin ganz seinem niederen Homologen, dem Phenylacetaldehyd.[1])

[1]) Vgl. Rassow u. Burmeister, dies. Journ. [2] 84, 480, 487 (1911).

I. 0,1750 g gaben 0,4793 g CO_2 und 0,1145 g H_2O.
II. 0,1828 g gaben 0,4992 g CO_2 und 0,1230 g H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{10}O$ (134):	Gefunden: I.	II.
C	80,60	74,70	74,48 %
H	7,46	7,27	7,48 „ .

m-Tolylacetaldehyd wurde bisher noch nicht beschrieben, während die isomere p-Verbindung inzwischen von Kling[1]) und die o-Verbindung von Kronik[2]) durch Destillation eines Gemisches von p- bzw. o-tolylessigsaurem und ameisensaurem Baryum erhalten wurden.

Mit Phenylhydrazin liefert frisch mit Wasserdampf destillierter m-Tolylacetaldehyd ein öliges, gelbes Phenylhydrazon. Mit einer wäßrigen Lösung von Hydrazinsulfat ensteht zuerst ein flockiges, farbloses Azin, welches aber schon beim Schütteln völlig verschmiert. Näher untersucht wurden die beständigen und gut krystallisierenden Kondensationsprodukte des Aldehyds mit Benzhydrazid und mit m-Nitrobenzhydrazid.

m-Tolylacetaldehyd-benzhydrazon,

$CH_3.C_6H_4.CH_2.CH{:}N.NH.CO.C_6H_5$.

Schüttelt man die wäßrige Suspension des frisch mit Wasserdampf destillierten Aldehyds mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Benzhydrazid, so fällt das Benzhydrazon als flockiger Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Durch Umkrystallisieren aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser werden lange, anisotrope, farblose Nadeln erhalten, welche bei 129 bis 130° schmelzen. Sie lösen sich spielend in Alkohol, aber nicht in Äther und Wasser. Die Substanz wird auch von Benzol und Eisessig aufgenommen.

I. 0,0185 g gaben 0,0518 g CO_2 und 0,0114 g H_2O.
0,0830 g gaben 8,2 ccm N bei 17° und 761 mm.
II. 0,0349 g gaben 3,6 ccm N bei 26,5° und 753 mm.

---

[1]) Chem. Centr. 1908, I, S. 951.
[2]) Chem. Centr. 1910, II, S. 1051.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}ON_2$ (252):	Gefunden: I.	II.	
C	76,19	76,36	—	%
H	6,35	6,84	—	„
N	11,11	11,48	11,31	„ .

m-Tolylacetaldehyd-m-nitrobenzhydrazon, $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH{:}N.NH.CO.C_6H_4.NO_2$.

Die alkoholischen Lösungen des Aldehyds und des m-Nitrobenzhydrazids werden miteinander gemischt und kurze Zeit stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser fällt das Kondensationsprodukt flockig aus und bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, anisotrope, prismatische, weißgelbe Nadeln vom Schmp. 115—116°. Die Verbindung ist in Alkohol, Benzol oder Eisessig leicht löslich, in Wasser oder Äther dagegen unlöslich.

0,0660 g gaben 8,4 ccm N bei 22° und 753 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3N_3$ (297):	Gefunden:
N 14,14	14,28 %.

V. Hydrazid und Azid der Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure und der Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure.

[Bearbeitet von **Gottfried Grandel.**[1])]

Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäureester und Tetramethylen-1,1-dicarbonsäureester.

Da sich in der Literatur nur kurze Angaben[2]) über die Gewinnung dieser beiden Ester finden, soll im nachfolgenden die Methode ausführlich beschrieben werden, die durch sechsmalige Darstellung als die zweckmäßigste gefunden wurde.

---

[1]) Gottfried Grandel, „Über die Hydrazide und Azide der Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure und der $\omega_2\omega_2'$-Petantetracarbonsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von vorm. Ph. Wiese.

[2]) Perkin jun., Ber. 16, 1793 (1883); 18, 3248 (1885); 19, 2039 (1886); Journ. Chem. Soc. 51, 2, 241 (1887); Perkin jun. u. Prentice, Journ. Chem. Soc. 59, 823 (1891).

22,7 g von Krusten sorgfältig befreites metallisches Natrium werden in 250 g absolutem Alkohol, der vorher über gebrannten Kalk destilliert worden ist, in einem geräumigen Rundkolben mit Rückflußkühler in Lösung gebracht. Nach vollständigem Erkalten gibt man zu dem entstandenen Brei von Natriumäthylat portionsweise innerhalb einer halben Stunde ein Gemisch von 100 g Trimethylenbromid (Kahlbaum, Siedepunkt 165°) und 79,2 g frisch destilliertem Malonester. Nach jedesmaliger Zugabe tritt bedeutende Wärmeentwicklung ein, das Natriumäthylat geht rasch in Lösung und die Ausscheidung von Bromnatrium beginnt. Durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser sorgt man dafür, daß der Alkohol nie ins Sieden kommt. Vor Zusatz einer neuen Portion des Gemisches warte man ab, bis die Erwärmung nachgelassen hat. Wenn alles zugegeben ist, erhitzt man zur Vollendung der Reaktion so lange auf dem siedenden Wasserbade, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe mit Wasser verdünnt nicht mehr alkalisch reagiert. Dies dauert um so länger, je ruhiger die Reaktion verlief, und zwar 2—4 Stunden. Nach dem Erkalten setzt man 1 Liter Wasser zu und schüttelt das abgeschiedene farblose Öl mit ca. 1 Liter Äther aus. Die ätherische Lösung wird mit wenig Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Ölrückstand wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Dieses Verfahren ist zwar sehr zeitraubend, bewirkt aber eine nahezu vollkommene Trennung des Tetramethylendicarbonesters, mit dem zugleich der regenerierte Malonester und etwas Trimethylenbromid übergehen, von dem nicht flüchtigen Pentantetracarbonester. Die Scheidung durch Destillation im Vakuum ist trotz des bedeutenden Siedepunktsintervalles auffallend unvollkommen und nur durch vielfaches Fraktionieren erreichbar.

Der nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Pentantetracarbonsäureester wird mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Von 100—120° bei 12 mm geht zunächst eine geringe Menge Tetramethylendicarbonsäureester über, dann steigt das Quecksilber rasch bis 200°. Die Hauptmenge destilliert unter 12 mm zwischen 205 und 220°; bei nochmaliger Destillation dieses

Anteiles erhält man den Ester völlig frei von niedriger siedenden Beimengungen. Der reine Ester siedet bei 210—215° unter 12 mm; Perkin jun. fand 230—234° unter 30 mm.

0,2008 g gaben 0,4142 g CO_2 und 0,1412 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{28}O_8$ (360):		Gefunden:
C	56,67	56,26 %
H	7,78	7,81 „ .

Der reine Ester bildet ein völlig farbloses, schwer bewegliches Öl von sehr charakteristischem, angenehmen Geruche. Bei Atmosphärendruck ist er nicht unzersetzt destillierbar, sondern zersetzt sich dabei vollständig unter Aufschäumen und Abscheidung von Kohle.

Die Ausbeute an Pentantetracarbonsäureester ist sehr verschieden. Man hat es ganz in der Hand, ob viel oder wenig von demselben entstehen soll. Erwartet man möglichst viel Pentantetracarbonsäureester, so läßt man das Gemisch von 1 Mol. Trimethylenbromid und 1 Mol. Malonester rasch zu der siedendenden alkoholischen Lösung von 2 Mol. Natriumäthylat fließen und hat dann durch Kühlung von außen nur zu sorgen, daß durch die sehr heftige Erwärmung der Inhalt des Kolbens nicht durch das Kühlrohr herausgeschleudert wird. Will man hingegen, daß sich wenig Pentantetracarbonsäureester, aber möglichst viel Tetramethylendicarbonsäureester bilde, so gibt man die Reagentien unter stetiger Kühlung zu der kalten Lösung von Natriumäthylat und vollendet die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasserbade.

An Pentantetracarbonsäureester wurden in vier Darstellungen bei Anwendung von je 100 g Trimethylenbromid erhalten:

1. Reaktion sehr gemäßigt; Ausbeute . . . . . 4 g
2. „ heftig verlaufend; „ . . . . . 10 g
3. „ sehr stürmisch; „ . . . . . 16 g
4. „ explosionsartig; „ . . . . . 22 g,

das sind 2,2—12,3 % der Theorie.

Das wäßrige Destillat wird dreimal ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium oder geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl fraktioniert. Zunächst gehen von 95—160° unbekannte, sehr angenehm riechende Produkte über, von

160—170° etwas unverändertes Trimethylenbromid; dann steigt das Quecksilber rasch auf 180—185° und bis 202° geht eine beträchtliche Menge Malonester über. Durch 10—15malige sorgfältige Fraktionierung des von 202—235° siedenden Anteils im Luftbade unter Anwendung eines Glasperlenaufsatzes gelingt die vollständige Trennung des Tetramethylendicarbonsäureesters von Malonester und höher siedenden Nebenprodukten unbekannter Natur. Perkin jun. gibt als Siedepunkt des reinen Esters 223—225°[1]) an, später[2]) 220—221°. Es ist uns auch durch sehr oft wiederholtes Fraktionieren nie gelungen, eine Menge von 40—50 g dieses Esters zu erhalten, die konstant innerhalb 220—221° siedete; stets stieg das Quecksilber sehr langsam bis 227—228°. Trotzdem ist der von 220—228° siedende Ester als rein zu betrachten; er ist vollkommen frei von Brom, wie durch Leiten der Dämpfe über glühenden Kalk ermittelt wurde. Die analysierten Proben rühren von verschiedenen Darstellungen her.

I. 0,3928 g gaben 0,8576 g CO_2 und 0,2810 g H_2O.
II. 0,2634 g gaben 0,5766 g CO_2 und 0,1918 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_4$ (200):	Gefunden: I.	II.
C	60,00	59,54	59,70 %
H	8,00	7,94	8,09 „ .

Tetramethylendicarbonsäureester ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Öl von campherähnlichem Geruch und brennendem Geschmack, das in Wasser in beachtenswerter Menge löslich ist. Leider geht bei den wiederholten Destillationen des Esters eine beträchtliche Menge durch Zersetzung, die sich durch Rotfärbung bemerkbar macht, verloren; bei Anwendung eines Vakuums gelingt die Trennung vom Malonester nicht. Die Ausbeute an Tetramethylendicarbonsäureester beträgt, wenn die Bildungsreaktion ruhig verlief, 25—30 g gleich 25—30% der Theorie. Die Darstellung größerer Mengen ist ebenso zeitraubend wie kostspielig.

Die geringe Ausbeute zeigt aufs Deutlichste, daß der Verlauf der Reaktion zwischen Trimethylenbromid, Natriumäthylat

---

[1]) Ber. 16, 1794 (1883).
[2]) Journ. Chem. Soc. 51, 2 (1887).

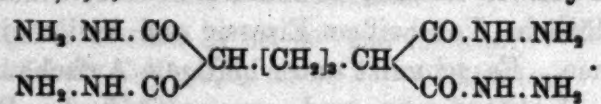
und Malonester bei weitem nicht aufgeklärt ist. Das Gewicht des sogleich nach der Reaktion extrahierten Öles beträgt kaum ein Drittel des Gewichtes des angewandten Trimethylenbromids und Malonesters. Es haben sich also Produkte gebildet, die der mit Wasser versetzten Lösung durch Äther nicht entzogen werden können, die demzufolge keine Säureester sind. Dampft man die ausgeätherte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so bleibt die dem angewandten Natrium bzw. Trimethylenbromid entsprechende Menge (80—90 g) Bromnatrium zurück, welches nur durch wenig rotes Öl verunreinigt ist. Die fehlenden Produkte sind demnach mit Wasserdämpfen flüchtig. Dies weist auf die Bildung des Diäthyläthers des Trimethylenglykols hin:

$$Br.CH_2.CH_2.CH_2.Br + 2\,NaOC_2H_5 = C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.OC_2H_5 + 2\,NaBr,$$

einer von Noyes[1]) aus Trimethylenglykol, Natrium und Jodäthyl dargestellten Verbindung vom Siedep. 140—141°. Vermutlich ist dieser Äther in der sehr angenehm riechenden Fraktion vom Siedep. 95—160° enthalten, welche, wie oben erwähnt, beim Destillieren des rohen Tetramethylendicarbonsäureesters zuerst übergeht.

Eine bessere Ausbeute liefert das inzwischen von Kishner[2]) veröffentlichte Verfahren, das vom Trimethylenchlorobromid ausgeht; letzteres wird mit Natriummalonester zunächst in Chlortrimethylenmalonester und dieser sodann durch Natriumäthylat in Tetramethylendicarbonester übergeführt. Zelinsky und Gutt[3]) erhielten so bis 45% der Theorie.

Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure-tetrahydrazid,



25 g Pentantetracarbonsäureester werden mit 15 g Hydrazinhydrat (etwas mehr als 4 Mol.) und 20 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Wenn nach halb-

[1]) Amer. Chem. Journ. 19, 768 (1897).
[2]) Chem. Centr. 1905, II, S. 761.
[3]) Ber. 40, 4745 (1907).

stündigem Kochen die Krystallabscheidung beginnt, erwärmt man noch eine Stunde lang mit kleiner Flamme. Der Inhalt des Kolbens ist danach zu einem festen, weißen Brei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol, zuletzt mit Äther gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet. Die Mutterlauge enthält noch viel unangegriffenen Ester und liefert bei erneuter Behandlung mit Hydrazinhydrat weitere Mengen Hydrazid. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 12—13 g, gleich 60% der Theorie. Zur Reinigung wird es in heißem Wasser gelöst und Alkohol bis zur Trübung zugesetzt, worauf beim Erkalten das Tetrahydrazid als flockige Masse ausfällt. Die reine, trockene Substanz ist ein schneeweißes, geruchloses Pulver, das aus winzigen, anisotropen Nädelchen besteht. In heißem Wasser muß es sich völlig klar auflösen; ist die Lösung trübe, so haftet dem Hydrazid noch Ester an, der durch Behandeln mit Äther zu entfernen ist.

I. 0,2338 g gaben 0,2995 g CO_2 und 0,1516 g H_2O.
0,0965 g gaben 31,6 ccm N bei 20° und 742 mm.
II. 0,1072 g gaben 0,1384 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.
0,0986 g gaben 30,9 ccm N bei 19° und 761 mm.

	Berechnet für $C_9H_{20}O_4N_8$ (304):	Gefunden: I.	II.
C	35,53	34,94	35,20 %
H	6,58	7,20	6,84 „
N	36,84	36,56	36,08 „ .

Das Tetrahydrazid ist leicht löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser; die Lösung reagiert stark alkalisch. 100 ccm Wasser von 100° nehmen ca. 20 g auf; beim Erkalten krystallisiert etwa die Hälfte aus. In absolutem Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin unlöslich. Von heißem Eisessig und Anilin wird es leicht aufgenommen. Es schmilzt unter heftigem Aufschäumen scharf bei 200°. Fehlingsche und ammoniakalische Silbernitratlösung werden schon in der Kälte rasch reduziert. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder Natronlauge wird Hydrazin abgespalten.

Tetrahydrochlorid. Das Hydrazid wird in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und konzentrierte wäßrige Salzsäure im Überschuß zugefügt. Unter starker Erwärmung er-

starrt die Lösung zu einem Krystallbrei des Hydrochlorids. Er wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Durch Lösen in kaltem Wasser und Ausfällen mit Alkohol erhält man ein leichtes, weißes Pulver, das sich unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen, schwach polarisierenden Kügelchen bestehend erweist. Schmp. 200°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Wenig hygroskopisch.

0,1200 g gaben 0,1544 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{20}O_4N_8$, 4 HCl (450):		Gefunden:
Cl	31,56	31,83 %.

Platinchlorürdoppelsalz. Man setzt zu der kaltgesättigten wäßrig-alkoholischen Lösung des Hydrazids Platinchlorwasserstoffsäure im Überschuß. Nach kurzem Stehen, rascher bei schwachem Erwärmen, beginnt eine regelmäßige Gasentwicklung, zugleich trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung eines schwachgelben Niederschlags, der sich nach mehreren Stunden absetzt. Er wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Lehmfarbenes Pulver; unlöslich in Wasser und Alkohol.

0,1922 g gaben 0,0764 g Pt.

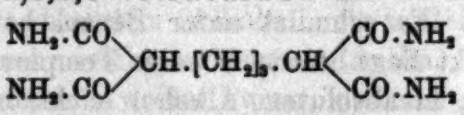
Ber. für $C_9H_{20}O_4N_8$, 4 HCl, 2 $PtCl_2$ (982):		Gefunden:
Pt	39,71	39,75 %.

Tetrabenzalverbindung. Scheidet sich beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd (4 Mol.) als weißer, flockiger Niederschlag ab und bildet trocken ein weißes Pulver, das aus winzigen, schwach anisotropen Kügelchen besteht. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, schwer löslich in heißem absolutem Alkohol und Eisessig. Es schmilzt bei 248° zu einer hellgelben Flüssigkeit.

0,1719 g gaben 26,8 ccm N bei 30° und 755 mm.

Berechnet für $C_{37}H_{36}O_4N_8$ (656):		Gefunden:
N	17,07	16,80 %.

Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure-tetraamid,



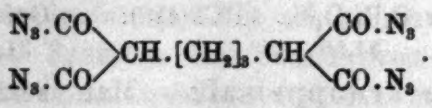
Entsteht aus Pentantetracarbonsäureester und konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei mehrtägigem Stehen. Zarte, leb-

haft anisotrope Prismen, die senkrecht zur Längsrichtung spalten. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Äther. Schmp. 280°. Entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak.

0,1773 g gaben 34,5 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_9H_{16}O_4N_4$ (244):		Gefunden:
N	22,95	22,65 %.

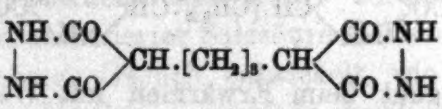
Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure-tetraazid,



5 g Pentantetracarbonsäuretetrahydrazid werden in wenig kaltem Wasser gelöst, 4,5 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zugegeben und unter guter Außenkühlung verdünnte Salzsäure langsam zugetropft, bis die Flüssigkeit eben sauer reagiert. Das Azid scheidet sich als schweres Öl ab, wird aber beim Umschütteln leicht fest. Die Temperatur ist während der Zugabe der Salzsäure stets unter 0° zu halten, andernfalls die Lösung sich sofort rot färbt und Kohlensäure entwickelt, besonders wenn ein Überschuß von Nitrit vorhanden ist. Bei sehr guter Kühlung und Anwendung der berechneten Mengen Natriumnitrit und Salzsäure ist die Ausbeute an Azid so gut wie quantitativ. Die Lösung bleibt ganz farblos. Die schwach gelblich gefärbte flockige Masse wird abfiltriert und mit Eiswasser gut gewaschen. Um das rohe Azid zu reinigen, löst man es in Äther, trocknet die Lösung durch Chlorcalcium und bläst den Äther zum größten Teile durch einen trockenen Luftstrom ab. Das Azid krystallisiert dann aus. Es wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet, wobei große Vorsicht von Nöten ist. Das reine, trockene Azid ist ein weißes, geruchloses Pulver, das schon durch Drücken mit einem Glasstabe, ferner durch Reibung, Schlag und rasches Erhitzen auf dem Platinblech heftig explodiert unter Zurücklassung einer porösen Kohle. Es schmilzt unter Benzol bei 50—55°; der Zersetzungspunkt liegt bei viel höherer Temperatur. In Wasser ist es unlöslich, in absolutem Alkohol leicht, in Äther, Benzol und Chloroform schwer löslich. Trocken ist es sehr beständig und kann wochenlang unverändert aufbewahrt werden. Selbst

das feuchte Azid hält sich bei nicht zu hoher Temperatur längere Zeit, ohne daß es seine Explosivität einbüßt; bei Sommertemperatur aber zersetzt es sich allmählich. Der hinterbleibende Körper explodiert nicht mehr, schmilzt sehr hoch und geht beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure ohne Gasentwicklung in Lösung. Durch Erwärmen des Azids mit Säuren oder Natronlauge wird Stickstoffwasserstoff abgespalten.

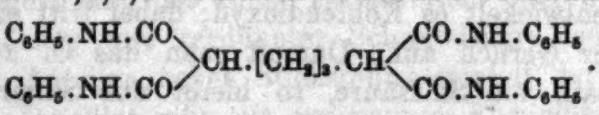
Bei der Bereitung des Azids entsteht immer zuerst in geringer Menge ein weißer Körper, der in Wasser unlöslich und nicht explosiv ist, sehr hoch schmilzt und beim Erhitzen auf dem Platinblech verkohlt. Vielleicht stellt diese Substanz das dicyclische sekundäre Hydrazid



dar (vgl. S. 326 und 335).

Das Azid läßt sich auch aus dem salzsauren Hydrazid und der berechneten Menge Natriumnitrit (4 Mol.) in wäßriger Lösung darstellen. Bei guter Kühlung ist die Ausbeute gleichfalls nahezu quantitativ.

Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure-tetraanilid,



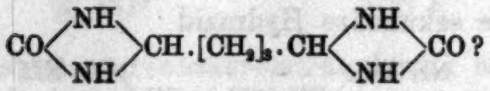
Trockenes Azid wird in absolutem Äther gelöst und mit Anilin (8 Mol.) auf dem Wasserbad am Rückflußkühler eine halbe Stunde lang gekocht. Der abgeschiedene weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit Äther gut gewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ. Beim Verdunsten des Äthers bleibt stickstoffwasserstoffsaures Anilin in farblosen Nadeln zurück, die durch rasches Erhitzen explodieren und beim Erwärmen mit Salzsäure Stickstoffwasserstoff entwickeln. Das Anilid ist unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol, etwas leichter in heißem Eisessig und sehr leicht in warmem Anilin. Aus Eisessig erhält man es als rein weißes Pulver, das aus schlecht ausgebildeten Nädelchen besteht. Schmp. 285°. Beim Destillieren mit konzentrierter Natronlauge wird Anilin abgespalten.

I. 0,1802 g gaben 0,4756 g CO_2 und 0,0966 g H_2O.
0,0898 g gaben 8,3 ccm N bei 22° und 759 mm.

II. 0,1058 g gaben 9,6 ccm N bei 19° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{22}O_4N_4$ (548):	Gefunden: I.	II.
C	72,26	71,98	— %
H	5,84	5,95	— „
N	10,22	10,46	10,38 „ .

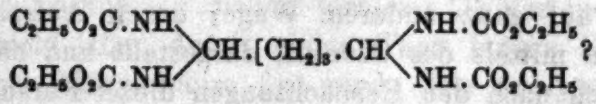
Pentan-1,1,5,5-diharnstoff,



Das Azid geht beim Erwärmen mit Wasser unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoff in Lösung; nach kurzem Kochen ist die Gasentwicklung beendet. Die entstandene rote Lösung enthält viel Stickstoffwasserstoff. Der erwartete substituierte Diharnstoff krystallisiert beim Erkalten nicht aus. Beim Eindampfen oder Verdunsten des Wassers im Vakuum hinterbleibt eine geringe Menge eines roten Öles, das in Alkohol leicht löslich ist. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, entwickelt es Kohlendioxyd; dabei tritt ein sehr unangenehmer Geruch auf. Dampft man das Öl zur Trockne unter Zusatz von Salzsäure, so bleibt nur Salmiak zurück. Das Pentan-tetraamin bzw. -diimid scheint demnach nicht beständig zu sein und unter Aufnahme von Wasser sofort in Glutardialdehyd überzugehen, der offenbar mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Es gelang auf keine Weise, den Diharnstoff in reinem, krystallisierten Zustande zu erhalten. Um die weitergehende Einwirkung überschüssigen Wassers auf den zunächst gebildeten Harnstoff zu verhüten, wurde feuchtes Azid, das nur wenig mehr als die zur Umwandlung in den Harnstoff theoretisch notwendige Menge Wasser enthielt, in Benzol-, Benzaldehyd- und ätherischer Lösung erhitzt. In allen Fällen fand Kohlensäureentwicklung statt. Der Harnstoff wurde indes stets nur schmierig erhalten.

Pentan-1,1,5,5-tetraurethan,



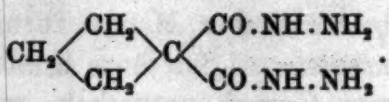
Die Lösung des Azids in absolutem Alkohol färbt sich beim Erwärmen rot, und es entweicht Stickstoff und Kohlendioxyd. Durch Verseifung werden hierbei nur geringe Mengen Stickstoffwasserstoff gebildet. Beim Erkalten scheidet sich nichts ab. Auf Zusatz von Wasser oder Äther zu der alkoholischen Lösung fällt ein zuerst weißes, sehr rasch dunkel werdendes Öl aus. Dampft man die alkoholische Lösung ein, so bleibt ein rotes Öl in beträchtlicher Menge zurück, welches beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure Kohlendioxyd und denselben unangenehmen Geruch entwickelt, wie obiger Diharnstoff. Das ölige Urethan hinterläßt beim Eindampfen mit Salzsäure nur Salmiak. Die Zersetzung durch wäßrige Säuren geht demnach unter den angegebenen Versuchsbedingungen sogleich bis zum Glutardialdehyd, welcher sich beim Verdampfen der salzsauren Lösung verflüchtigt haben muß.

Glutardialdehyd, $CHO.[CH_2]_3.CHO$.

Destilliert man das ölige Tetraurethan oder dessen alkoholische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so geht mit den ersten Anteilen neben Stickstoffwasserstoff der Dialdehyd über. Das Destillat gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin eine starke milchige Trübung, die indes durch Abkühlung bis $-20°$ nicht fest wird. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird beim Erwärmen reduziert. Destilliert man das alkoholisch-wäßrige Destillat zur Entfernung des Stickstoffwasserstoffs mit einigen Tropfen Natronlauge, so tritt völlige Verharzung des Aldehyds ein; die übergehende Flüssigkeit riecht unangenehm und gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin nur mehr eine sehr schwache Trübung. Auch beim Kochen der alkoholischen Lösung des Urethans mit Natronlauge, in geringem Maße auch mit Schwefelsäure, verharzt der Aldehyd. Essigsaures Semicarbazid gibt in den Lösungen desselben keinen Niederschlag. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge von Pentantetracarbonsäurehydrazid mußte auf eine Isolierung des freien Glutardialdehyds leider verzichtet werden.

In neuerer Zeit haben Harries und Tank[1]) Glutardialdehyd auf ganz anderem Wege, durch Aufspaltung von Cyclopenten mittels des Ozonids, dargestellt und näher untersucht. Auch nach den Beobachtungen dieser Forscher ist die Verbindung mit Wasserdämpfen sehr flüchtig und zeigt einen unangenehm ranzig werdenden Geruch. Harries und Tank heben weiter ausdrücklich hervor: „Es gelang bisher nur ein Derivat, das Glutardialdehyd-bis-nitrophenylhydrazon, fest zu erhalten.“[2])

Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure-dihydrazid,



50 g Tetramethylendicarbonsäureester werden mit 28 bis 30 g Hydrazinhydrat und so viel absolutem Alkohol, als zur Mischung in der Hitze, d. h. bei der Siedetemperatur des Alkohols, eben notwendig ist, in einem Schliffkolben gekocht. Die Flüssigkeit läßt man sodann 24 Stunden lang in Eis stehen. Die abgeschiedenen Krystalle werden gut abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol und darauf mit Äther gewaschen. Die Mutterlauge wird wieder einige Stunden lang gekocht; durch Abkühlen erhält man eine zweite, und durch wiederholtes Erhitzen und Stehenlassen in der Kälte eine dritte und vierte Krystallisation. Die Flüssigkeit färbt sich dabei nach und nach tiefrot und wird zuletzt zu einer honigähnlichen Masse, die nicht mehr zum Krystallisieren zu bringen ist. Das rohe Hydrazid ist nach dem Trocknen auf Ton eine schneeweiße, leichte Krystallmasse. Die Ausbeute betrug nie mehr als 25 g, gleich 58% der Theorie. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus ca. 70prozent. Alkohol umkrystallisiert. Dabei ist zu beachten, daß man nur einmal aufkocht und dann sogleich von dem eventuell noch Ungelösten abgießt. Das Hydrazid hat nämlich die Eigenschaft, daß es beim längeren Kochen in alkoholischer oder wäßriger Lösung verschmiert und dann auch bei sehr starker Abkühlung der Lösung nicht mehr auskrystallisiert; beim Eindampfen tritt teilweise Zer-

[1]) Ber. 41, 1701 (1908).
[2]) Ebenda, 1706.

setzung unter Rotfärbung ein. Äther fällt aus einer derartigen „überhitzten“ Lösung ein dickes, farbloses Öl, das nicht durch Abkühlen, wohl aber durch einige Tage langes Stehen im Vakuum über Schwefelsäure fest wird. Die Analyse des vorsichtig aus Wasser unkrystallisierten Körpers ergab, daß unverändertes Hydrazid vorlag.

Tetramethylendicarbonsäuredihydrazid krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder Wasser bei langsamem Abkühlen der heiß gesättigten Lösung in gut ausgebildeten, dicken Täfelchen, bei raschem Erkalten in kurzen, derben Nadeln. Beim Eindunsten eines Tropfens der wäßrigen Lösung bleibt es in anisotropen, speerförmigen Krystallen zurück. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 109—110° zu einer farblosen Flüssigkeit. In Wasser und Eisessig ist es sehr leicht löslich, schwieriger in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch. Das Hydrazid reduziert Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte rasch unter Gasentwicklung. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird sehr leicht Hydrazin abgespalten.

I. 0,1862 g gaben 0,2868 g CO_2 und 0,1182 g H_2O.
0,1378 g gaben 40,6 ccm N bei 27° und 759 mm.
II. 0,1078 g gaben 32,4 ccm N bei 29° und 758 mm.

	Berechnet für $C_6H_{12}O_2N_4$ (172):	Gefunden: I.	II.
C	41,86	42,01	— %
H	6,97	7,05	— „
N	32,56	32,47	32,72 „ .

Dihydrochlorid. Scheidet sich aus der kaltgesättigten wäßrigen Lösung des Hydrazids auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure oder beim Einleiten von Salzsäuregas unter Kühlung als Krystallbrei aus. Er wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator über Kali getrocknet. Weißes, leichtes Pulver; wenig hygroskopisch. Spielend löslich in Wasser unter Temperaturerniedrigung, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Schmilzt bei 175—176° unter heftigem Aufschäumen.

0,2078 g gaben 0,2474 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{12}O_2N_4$, 2 HCl (245):		Gefunden:
Cl	28,98	29,45 % .

Platinchlorürdoppelsalz. Wird auf gleiche Weise dargestellt, wie das entsprechende Salz des Pentantetracarbonsäuretetrahydrazids (vgl. S. 345). Lehmfarbenes Pulver; unlöslich in Wasser und Alkohol.

0,2409 g gaben 0,0916 g Pt.

Ber. für $C_6H_{12}O_2N_4$, $2HCl$, $PtCl_2$ (511):		Gefunden:
Pt	38,10	38,02 %.

Dipikrat. 0,2 g Hydrazid werden in kaltem Wasser gelöst und eine ätherische Lösung von 0,5 g Pikrinsäure darüber geschichtet. An der Berührungsfläche scheiden sich sofort feine, gelbe Nädelchen ab. Das Salz krystallisiert aus warmem Alkohol in schönen, gelben Nadeln; diese erweisen sich unter dem Mikroskop als anisotrope, optisch-zweiachsige, langgestreckte Prismen mit Spaltbarkeit senkrecht zur Längsachse. Wenig löslich in Äther, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Schmp. 185°. Verpufft schwach beim raschen Erhitzen.

0,0940 g gaben 17,7 ccm N bei 12° und 758 mm.

Ber. für $C_6H_{12}O_2N_4$, $2C_6H_3O_7N_3$ (630):		Gefunden:
N	22,22	22,29 %.

Dibenzalverbindung. Fällt unter Wärmeentwicklung beim Schütteln einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Hydrazids mit 2 Mol. Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag aus und wird aus viel siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Mikroskopische, anisotrope Täfelchen. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in warmem Eisessig. Schmp. 212—213°.

0,1056 g gaben 15,1 ccm N bei 24° und 766 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_2N_4$ (348):		Gefunden:
N	16,09	16,17 %.

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird aus dem Hydrazid und Salicylaldehyd auf dieselbe Weise erhalten wie obige Benzalverbindung und bildet sich wie diese unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Sehr kleine, anisotrope Täfelchen. Schmelzpunkt 215°. Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in siedendem absolutem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

0,1002 g gaben 18,6 ccm N bei 28° und 752 mm.

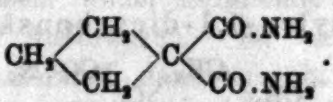
Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4N_4$ (380):		Gefunden:
N	14,73	14,74 %.

Diacetonverbindung. Das Hydrazid ist in siedendem Aceton ziemlich leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten der Lösung zum Teil unverändert in Nadeln aus. Zur Bildung des Kondensationsproduktes ist stundenlanges Kochen mit einem Überschuß von Aceton erforderlich. Nach dem Verdampfen des Acetons auf dem Wasserbade bleibt der gesuchte Körper als weißes Krystallmehl zurück. Zur Reinigung wird er in wenig Alkohol gelöst und mit Äther ausgefällt. Anisotrope, winzige Nädelchen. Spielend löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Chloroform. Schmp. 176—177°.

0,1146 g gaben 23,5 ccm N bei 28° und 756 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{20}O_2N_4$ (252):		Gefunden:
N	22,22	22,38 %.

Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure-diamid,



Überschichtet man Tetramethylendicarbonsäureester mit dem doppelten Volumen konzentriertesten wäßrigen Ammoniaks, so scheiden sich nach zwei- bis dreitägigem Stehen feine, weiße Nädelchen aus. Nach etwa 10 Tagen ist aller Ester in Amid übergeführt. Man saugt ab und wäscht mit kaltem Wasser und Alkohol, zuletzt mit Äther. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man scharf rechtwinklig begrenzte Prismen von $^1/_2$ cm Länge; sie sind anisotrop und spalten senkrecht zur Längsachse. Die Substanz schmilzt bei 268° und ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, dagegen leicht in heißem Wasser. Mit Natronlauge erwärmt, entwickelt sie Ammoniak.

0,2104 g gaben 36,4 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2N_2$ (142):		Gefunden:
N	19,72	19,87 %.

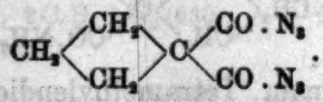
Erwärmt man feingepulvertes Tetramethylendicarbonsäureamid mit Brom und etwas Wasser, so geht es unter heftiger Wärmeentwicklung in Lösung. Wird letztere mit Natronlauge bis

zur Entfärbung vermischt und dann destilliert, so geht mit den Wasserdämpfen neben Ammoniak eine Verbindung von pyridinähnlichem Geruch über. Es wurde vermutet, daß derselbe von dem freien Ketotetramethylenimid herrührte, das aus dem nach der Hofmannschen Reaktion zunächst gebildeten Isocyansäureester entstanden wäre:

$$C_4H_8(NCO)_2 + 2H_2O = C_4H_8 : NH + 2CO_2 + NH_3.$$

Das Destillat ergab aber trotz des starken pyridinähnlichen Geruches beim Eindampfen mit Salzsäure neben Chlorammonium nur Spuren einer anderen Substanz. Durch Kochen des Destillates mit verdünnter Schwefelsäure verschwindet der pyridinähnliche Geruch; destilliert man nunmehr die erhaltene Flüssigkeit, so kann im Destillat mittels essigsaurem Phenylhydrazin kein Ketotetramethylen nachgewiesen werden. Jedenfalls entstehen auf diesem Wege, wenn überhaupt, nur Spuren von Ketotetramethylenimid bzw. Ketotetramethylen.

Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure-diazid,



Tetramethylendicarbonsäuredihydrazid wird in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, 2 Mol. Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung zugesetzt, die Flüssigkeit mit dem dreifachen Volumen Äther überschichtet und in eine Kältemischung von wenigstens $-10°$ gestellt. Je niedriger die Temperatur, desto besser. Unter fortwährendem Umschwenken läßt man langsam verdünnte Salzsäure zutropfen. Das als milchige Trübung in der wäßrigen Flüssigkeit ausgeschiedene Azid geht sofort in den Äther über. Es ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über $-5°$ steigt, da sonst sofortige Zersetzung des Azids unter Gasentwicklung eintritt und die wäßrige Lösung sich tiefrot färbt. Man läßt so lange Salzsäure zutropfen, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe der wäßrigen Flüssigkeit eben schwach sauer reagiert, was man am schärfsten mittels Tropäolintinktur erkennen kann. Jeder Überschuß von Salzsäure ist zu vermeiden; ein solcher bewirkt sofort Gasentwicklung und Ver-

seifung des Azids unter Bildung von Stickstoffwasserstoff. Die ätherische Azidlösung wird abgegossen, mit wenig Eiswasser gewaschen und über geschmolzenem Glaubersalz getrocknet; man läßt dabei die Lösung in einer Kältemischung stehen, da bei Temperaturen über 0° nach kurzer Zeit Zersetzung unter Gasentwicklung eintritt.

Wird das Hydrazid ohne Kühlung bei gewöhnlicher Temperatur mit salpetriger Säure behandelt, so beginnt sofort eine heftige Gasentwicklung. Es entweichen Stickstoff und Kohlendioxyd. Der tiefrot gewordenen Lösung kann mit Äther keine Spur Azid, sondern nur etwas Stickstoffwasserstoff entzogen werden.

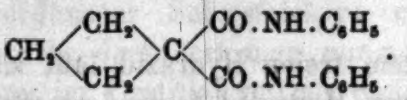
Statt aus dem freien Hydrazid läßt sich das Azid auch aus dem salzsauren Hydrazid folgendermaßen darstellen: Das Dihydrochlorid wird in wenig Eiswasser gelöst, die Lösung mit Äther überschichtet und unter guter Kühlung 2 Mol. Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung langsam aus einem Tropftrichter zugegeben. Jeder einfallende Tropfen Nitritlösung verursacht heftiges Aufbrausen. Es entstehen bedeutende Mengen Stickstoffwasserstoff, daneben geht jedoch die Bildung des Azids in normaler Weise vor sich. Die wäßrige Lösung färbt sich auch bei sehr starker Abkühlung tiefrot und entwickelt schon bei −10° Kohlendioxyd und Stickstoff. Die zuerst beschriebene Darstellung des Azids aus dem freien Hydrazid ist darum entschieden vorzuziehen, da hierbei viel weniger Stickstoffwasserstoff entsteht, eine Gasentwicklung leichter vermieden werden kann und die Ausbeute weit besser ist.

Um das Azid als solches zu erhalten, saugt man durch die trockene ätherische Lösung einen mittels Schwefelsäure getrockneten Luftstrom; das Azid bleibt als farbloses Öl von stechendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruche zurück. Es enthält immer noch etwas Wasser und zersetzt sich daher bei steigender Temperatur unter Gasentwicklung. Im Vakuum über Schwefelsäure verdunstet es in kurzer Zeit, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Bei −21° ist es noch flüssig. Auf dem Platinblech in die Flamme gebracht, verpufft es heftig mit blauem Lichte. Es mischt sich mit Äther, Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefel-

säure entweicht Stickstoffwasserstoff; das Destillat gibt mit Silbernitrat explosives Silberazid.

Es empfiehlt sich, höchstens 5 g Hydrazid auf einmal auf Azid zu verarbeiten, weil bei größeren Mengen die Temperatur der Lösung nicht niedrig genug gehalten werden kann. Zur Bestimmung der Ausbeute wurden 2 g Hydrazid vorsichtig diazotiert und das entstandene Azid mittels Anilin in das im folgenden näher beschriebene Anilid übergeführt. Dieses wog 1,4 g, was 0,92 g Azid oder 41% der Theorie entspricht.

Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure-dianilid,

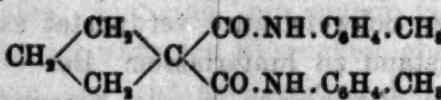


Setzt man Anilin zu der ätherischen Lösung des Azids und läßt in der Kälte stehen, so macht sich schon nach wenigen Minuten der Geruch des Stickstoffwasserstoffs bemerkbar, und aus der Flüssigkeit scheiden sich feine, weiße Nädelchen ab. Nach mehrstündigem Stehen ist die Abscheidung beendigt. Rascher verläuft die Reaktion beim Kochen der ätherischen Azidlösung mit Anilin am Rückflußkühler. Die abgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert und mit Äther gewaschen; man erhält sie als zusammenhängende, weiße, filzige Masse. Das Anilid ist in Wasser, Äther und Benzol unlöslich, in heißem Alkohol und Eisessig leicht löslich. Es schmilzt unter Schwärzung bei 214—215°. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Anilin abgespalten.

0,2070 g gaben 0,5550 g CO_2 und 0,1180 g H_2O.
0,0798 g gaben 6,8 ccm N bei 21° und 760 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_2N_2$ (294):		Gefunden:
C	73,47	73,12%
H	6,12	6,33 „
N	9,52	9,70 „ .

Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure-di-p-toluidid,



Wird analog durch Kochen der ätherischen Lösung des Azids mit p-Toluidin als weiße, papierähnliche Masse erhalten,

die aus haarförmigen, anisotropen Prismen besteht. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei obigem Anilid. Schmp. 247°.

0,1620 g gaben 12,5 ccm N bei 17° und 757 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_2$ (322):		Gefunden:
N	8,70	8,92 %.

Tetramethylendicarbonsäurediazid und Wasser.

In kaltem Wasser ist das Azid ganz unlöslich und sinkt darin zu Boden. Schon beim Erwärmen auf 20° beginnt indessen lebhafte Gasentwicklung, das Azid löst sich auf, es entweichen Kohlensäure und Stickstoff. Zugleich färbt sich die Lösung rot. Durch Kochen am Rückflußkühler wird die Gasentwicklung beendet. Die rote Flüssigkeit reagiert stark sauer und enthält viel Stickstoffwasserstoff. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert nichts aus. Dampft man auf dem Wasserbade ein oder läßt man das Wasser im Vakuum verdunsten, so bleibt ein geringer, roter, schmieriger Rückstand. Dieser ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Im Vakuum über Schwefelsäure wird er nicht krystallinisch. In einem Falle wurde beim langsamen Eindunsten der Lösung eine geringe Menge farbloser Prismen erhalten, die in Äther sehr leicht löslich waren und bei 158° scharf schmolzen. Diese waren vermutlich durch Verseifung des Azids entstandene Tetramethylendicarbonsäure, für die Stohmann und Kleber[1]) den gleichen Schmp. angeben.

Erwärmt man den schmierigen Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so geht er unter Entwicklung von Kohlensäure in Lösung. Dampft man ferner die wäßrige filtrierte Lösung des ursprünglichen Rückstandes mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne, so bleiben schwach gefärbte Krystalle zurück; unter dem Mikroskop erkennt man sofort die gezackten Spieße des Chlorammoniums. Natronlauge entwickelt daraus stark alkalisch reagierende Dämpfe. Mit Platinchlorid verrieben, entsteht ein gelber Niederschlag, der auf dem Platinblech nicht schmilzt.

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 480 (1892).

Diese Beobachtungen schienen darauf hinzudeuten, daß der zunächst entstehende Harnstoff beim Kochen mit einem Überschuß von Wasser, das durch den in ihm enthaltenen, von einer partiellen Verseifung des Azids herrührenden Stickstoffwasserstoff als verdünnte Säure wirkt, sogleich in Ketotetramethylenimid übergehe und letzteres beim Eindampfen der Lösung sich mit den Wasserdämpfen verflüchtige. Um dieses zu verhindern, wurde etwa 1 g Azid mit 20 ccm Wasser am Rückflußkühler eine halbe Stunde lang gekocht, der Lösung dann konzentrierte Salzsäure zugesetzt und auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockne eingedampft. Nach dem völligen Verdunsten im Vakuum hinterblieb eine rote Salzmasse, die das salzsaure Imid enthalten sollte, das sich vielleicht mittels absolutem Alkohol von dem Salmiak trennen ließ. Es zeigte sich aber, daß das Salz im Alkohol ganz unlöslich war; nur der rot färbende Bestandteil ging in denselben über. Der Rückstand entwickelte, mit Natronlauge erwärmt, Ammoniak und sublimierte im Reagensrohr ohne zu schmelzen, war demnach reines Chlorammonium.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Azid mit wenig Wasser 2 Stunden lang im Wasserbade auf nur 50—60° erwärmt; nach dieser Zeit war die Gasentwicklung nahezu vollendet. Die eine Hälfte der erhaltenen roten Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet; der Rückstand entwickelte, mit verdünnter Salzsäure erwärmt, Kohlensäure. Die andere Hälfte wurde auf dem Wasserbade mit Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wurde wie oben untersucht und erwies sich wiederum als nur aus Chlorammonium bestehend. Der wohl zunächst gebildete Harnstoff ist also auch unter 100° gegen Wasser bzw. verdünnte Säure nicht beständig.

Tetramethylendicarbonsäurediazid und Alkohol.

Die Lösung des Azids in absolutem Alkohol wird erwärmt. Schon bei etwa 40° beginnt lebhafte Gasentwicklung. Es entweichen Stickstoff und wenig Kohlensäure. Nach kurzem Kochen ist die Reaktion beendet. Die erhaltene rote Lösung reagiert stark sauer; Stickstoffwasserstoff ist leicht nachzuweisen. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine Trübung. Beim Erkalten findet keine Krystallausscheidung statt. Läßt man eine Probe

der Lösung auf einem Uhrglas im Vakuum verdunsten, so bleibt ein dickes, rotes Öl zurück, das beim langen Stehen über Schwefelsäure zu einer harzähnlichen Masse erstarrt. Das ölige Produkt ist in Wasser und Alkohol löslich und entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxyd, enthält danach sehr wahrscheinlich das erwartete Urethan. Die Ausbeute an Urethan ist größer als die an Harnstoff, entspricht indes wie dort bei weitem nicht der berechneten Menge.

Die alkoholische Urethanlösung entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Kohlendioxyd. Dampft man die saure Lösung auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt eine rote, in Alkohol unlösliche Salzmasse, die fast nur aus Chlorammonium besteht. Eine Probe derselben wurde in Wasser gelöst und mit Platinchlorid gefällt.

0,3104 g der gelben Fällung gaben 0,1350 g Pt.

Berechnet für $PtCl_6(NH_4)_2$ (444):		Gefunden:
Pt	43,86	43,49 %.

Das Platinchloriddoppelsalz des salzsauren Tetramethylenimins würde 37,44 % Platin enthalten.

Destilliert man die alkoholische Urethanlösung mit Natronlauge, so geht mit den Alkohol- und Wasserdämpfen nur Ammoniak über; das Destillat gibt beim Eindunsten mit Salzsäure nur Chlorammonium.

Ketotetramethylen (Cyclobutanon),

Aus obigen Versuchen über die Einwirkung von Wasser und Alkohol auf Tetramethylendicarbonsäurediazid mußte man schließen, daß hierbei direkt Ketotetramethylen gebildet wird. Dieses mußte sich also in den Lösungen befinden, welche den Harnstoff und das Urethan enthalten.

Eine konzentrierte Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin, die nach der Vorschrift von E. Fischer[1]) aus reinem salzsaurem Phenylhydrazin und krystallisiertem Natriumacetat bereitet war, erzeugt in diesen Lösungen eine milchige Trübung,

[1]) Ber. 17, 573 (1884).

die bei längerem Stehen und durch Erwärmen unter Gasentwicklung verschwindet; eine Krystallausscheidung findet nicht statt. Das gleiche Ergebnis erhält man, wenn die erwähnten Lösungen destilliert und die stickstoffwasserstoffhaltigen Destillate mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt werden. Um den Stickstoffwasserstoff aus dem alkoholischen Destillat zu entfernen, wurde dasselbe mit wenig Natronlauge nochmals destilliert. Die übergehende neutral reagierende Flüssigkeit roch wie Gorgonzolakäse und gab mit essigsaurem Phenylhydrazin wiederum nur eine milchige Trübung. Mit Natriumbisulfit entstand ebenfalls kein Niederschlag. Versetzt man dagegen die Destillate ohne oder nach Entfernung des Stickstoffwasserstoffs mit essigsaurem Phenylhydrazin unter starker Abkühlung, so erhält man beim Schütteln das erwartete Ketotetramethylenphenylhydrazon als wohlcharakterisierten festen Körper.

Nachfolgende Methode eignet sich am besten zur Darstellung einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von Ketotetramethylen: Die ätherische Lösung von ca. 1 g Azid, welche nicht getrocknet zu sein braucht, wird 2 Stunden lang mit 20 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Die heiße Lösung wird sofort mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt und drei Viertel der Flüssigkeit abdestilliert. Zunächst geht mit den Alkoholdämpfen eine ziemliche Menge Stickstoffwasserstoff über. Die ersten Anteile des Destillats enthalten auch die Hauptmenge des Ketons. Das gesamte saure Destillat wird mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht und wieder destilliert. Dabei tritt in geringem Maße Zersetzung des Ketons ein, die sich durch schwache Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar macht. Das angenehm riechende neutrale Destillat gibt in der Kälte mit einer sehr konzentrierten Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin eine starke milchige Ausscheidung, welche sich beim Schütteln der gut abgekühlten Flüssigkeit zu einem flockigen, weißen Niederschlag des Phenylhydrazons verdichtet. Essigsaures Semicarbazid erzeugt in der Lösung des Ketons eine Fällung des Semicarbazons. Die alkoholische Ketonlösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen. Es gelingt nicht, durch fraktionierte Destillation der wäßrigen oder alkoholisch-wäßrigen

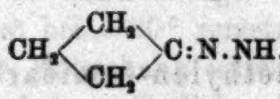
Lösung das Keton rein zu erhalten. Ebensowenig kann es der wäßrigen Lösung durch Äther entzogen werden.

Die Ausbeute an Ketotetramethylen berechnet sich aus dem erhaltenen Phenylhydrazon zu ca. 26 % des angewandten Hydrazids. Beim Kochen des Azids mit Wasser erhält man bedeutend weniger Keton, als bei der Zersetzung mit Alkohol, da hierbei sehr viel Stickstoffwasserstoff durch Verseifung entsteht.

Die Oxydation des Ketotetramethylens geht schon beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure vor sich. Destilliert man die Lösung des Ketons mit Salpetersäure, so kann es im Destillat nicht mehr nachgewiesen werden. Auch beim Aufbewahren der Lösung nimmt der Gehalt an Keton ziemlich rasch ab.

In neuerer Zeit hat Kishner[1]) Cyclobutanon auf anderem Wege, durch Einwirkung von Brom und Alkali auf das Amid der α-Bromtetramethylencarbonsäure sowie ferner durch Kochen von 1,1-Dibromcyclobutan mit Bleioxyd und Wasser, dargestellt und außer durch Derivate auch als solches näher charakterisiert. Nach seinen Beobachtungen bildet das Keton eine unter 745 mm Druck bei 98,5—99° siedende Flüssigkeit.

Ketotetramethylen-phenylhydrazon,



Entsteht, wie oben beschrieben, durch Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin zu der alkoholischen oder wäßrigen Lösung des Ketons in der Kälte. Die Gegenwart geringer Mengen von Stickstoffwasserstoff verhindert die Entstehung nicht. Der abgeschiedene weiße Niederschlag wird abgesaugt und mit Eiswasser gut gewaschen. Die leichte, blendend weiße Krystallmasse, welche, mit der Lupe betrachtet, aus sehr feinen, filzigen Nädelchen besteht, wird im Vakuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet. Da die Verbindung in hohem Grade zersetzlich ist, muß sie zur Analyse jedesmal frisch dargestellt und so rasch wie möglich unter Ausschluß hoher Temperatur getrocknet werden.

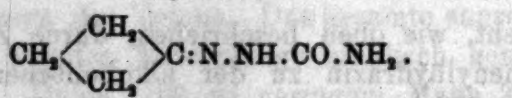
[1]) Chem. Centr. 1905, I, S. 1220; 1908, I, S. 123.

I. 0,1740 g gaben 0,4744 g CO_2 und 0,1221 g H_2O.
0,1142 g gaben 16,6 ccm N bei 17° und 742 mm.
II. 0,2200 g gaben 0,6000 g CO_2 und 0,1488 g H_2O.
0,0607 g gaben 8,9 ccm N bei 14° und 753 mm.
III. 0,1130 g gaben 0,3176 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2$ (160):	Gefunden: I.	II.	III.
C	75,00	74,35	74,38	76,65 %
H	7,50	7,80	7,51	8,14 „
N	17,50	16,46	17,09	— „ .

Ketotetramethylenphenylhydrazon schmilzt unter schwacher Bräunung bei 95—96°. In Wasser ist es ganz unlöslich, beim Erwärmen damit verschmiert es. In Äther, Alkohol, Ligroin und Benzol löst es sich spielend auf. Durch Kochen mit trockenem Benzol wird das Hydrazon nicht verändert, es krystallisiert daraus in farblosen, langen Nadeln. Beim Aufbewahren verändert es allmählich seine Farbe, erst wird es hellgelb, dann immer dunkler, und nach 10—12 Stunden ist es in eine braunrote, schaumig-schmierige Masse verwandelt. Je höher die Temperatur, desto rascher geht die Zersetzung vor sich. Durch Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure wird das Keton zurückgebildet; das Destillat gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte dasselbe Phenylhydrazon vom Schmp. 95—96°.

Ketotetramethylen-semicarbazon,



Salzsaues Semicarbazid (0,5 g) und krystallisiertes essigsaures Natrium (2 g) werden zusammen in wenig kaltem Wasser gelöst und mit der wäßrigen stickstoffwasserstoffhaltigen Lösung des Ketons vermischt. Nach etwa einer Viertelstunde beginnt sich ein flimmernder, weißer Niederschlag auszuscheiden, der sich beim längeren Stehen in der Kälte vermehrt. Er wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man schuppig übereinandergeschobene, lebhaft anisotrope Täfelchen, die bei 211 bis 212° unter Aufschäumen schmelzen. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht in

heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol. Auf dem Platinblech schmilzt sie unter Zurücklassung einer porösen Kohle. Das Semicarbazon hält sich im Gegensatz zu dem zersetzlichen Phenylhydrazon unverändert.

0,1880 g gaben 0,3226 g CO_2 und 0,1236 g H_2O.
0,1094 g gaben 32,5 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_5H_9ON_3$ (127):		Gefunden:
C	47,24	46,80 %
H	7,09	7,30 „ .
N	33,07	33,33 „ .

Das gleiche Semicarbazon wurde inzwischen auch von Kishner[1]) dargestellt, der aber den Schmelzpunkt bedeutend niedriger fand, nämlich bei 201°, indem er seine erste, höhere Angabe 221° später ausdrücklich korrigierte; den gleichen Schmp. 201° geben auch Demjanow[2]) sowie dieser und Dojarenko[3]) an, Zelinsky und Gutt[4]) dagegen 216°. Worauf diese Abweichungen untereinander und gegenüber unserer Beobachtung (211—212°) beruhen, muß dahingestellt bleiben.

Untersuchung der Mutterlauge von der Darstellung des Tetramethylendicarbonsäurediazids.

Die Ausbeute an Azid beträgt, wie S. 356 erwähnt, höchstens 41%. Selbst bei −20° zersetzt sich ein Teil des Azids sofort nach seiner Entstehung unter Gasentwicklung. Führt man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur aus, so färbt sich die Lösung tiefrot, es entweichen Kohlensäure und Stickstoff in Strömen, und die Ausbeute an Azid ist gleich Null. Wird das Azid bei −10 bis −15° dargestellt, so entwickelt die schwach rote wäßrige Lösung nach dem Ausäthern des Azids mehrere Stunden lang Kohlensäure und Stickstoff; durch Erwärmen wird dieser Vorgang beschleunigt. Es lag nahe zu vermuten, daß hier wie beim Kochen des Azids mit Wasser Ketotetramethylen gebildet wird. Destilliert man die wäßrige Flüssigkeit, so geht mit den Wasserdämpfen zuerst eine be-

[1]) Chem. Centr. 1905, I, S. 1220; 1908, I, S. 123.
[2]) Ber. 40, 4396, 4963 (1907); 41, 919 (1908).
[3]) Ber. 41, 43 (1908); Chem. Centr. 1911, II, S. 1681.
[4]) Ber. 40, 4746 (1907).

trächtliche Menge Stickstoffwasserstoff bzw. Stickstoffammonium über, zugleich aber die dem fehlenden Azid nahezu entsprechende Menge Keton. Das saure Destillat gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin das oben beschriebene zersetzliche Phenylhydrazon vom Schmp. 95—96°. Die Hauptmenge des Ketons ist in den ersten Anteilen des Destillats enthalten.

Bei weiterem Destillieren macht sich mit einem Male der Geruch von Blausäure bemerkbar. Diese sehr merkwürdige Erscheinung kann vielleicht so erklärt werden, daß das unbeständige Ketotetramethylenimid sich unter dem Einflusse der verdünnten Stickstoffwasserstoffsäure teilweise in anderer Weise zersetzt. Der Tetramethylenring wird aufgespalten, und die aus der Gruppe =C:NH durch Anlagerung von Wasser gebildete Imidoameisensäure HC(NH)OH zerfällt beim Erwärmen in Blausäure und Wasser.

Die zur Trockne eingedampfte Lösung hinterläßt eine rote Salzmasse, die beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak entwickelt.

VI. Hydrazide und Azide der symm. Äthantetracarbonsäure.

[Bearbeitet von **Hermann Thiemann.**[1])]

Äthan-tetracarbonsäure-tetrahydrazid,

$$\begin{array}{l} NH_2.NH.CO.CH.CO.NH.NH_2 \\ \quad\quad\quad\

wärmt. Das Gemisch wird bald homogen und erstarrt endlich zu einem Krystallbrei. Er wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit absolutem Alkohol, worin das Hydrazid fast unlöslich ist, gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure von anhaftendem Hydrazin befreit. Die Ausbeute beträgt 40 g. Das Rohprodukt ist direkt rein, wie nachstehende Analyse zeigt.

0,1294 g gaben 0,1316 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.
0,0994 g gaben 37,7 ccm N bei 16,5° und 743 mm.

Berechnet für $C_6H_{14}O_4N_8$ (262,19):		Gefunden:
C	27,46	27,74 %
H	5,38	5,67 „
N	42,75	42,90 „ .

Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln, die manchmal einen Stich ins Gelbliche zeigen und bei 205° unter Bräunung und Aufblähen schmelzen. 1 Teil löst sich in etwa 500 Teilen kaltem Wasser. In heißem Alkohol ist es ebenfalls nur sehr schwer löslich, noch weniger in indifferenten Mitteln. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser tritt sehr schnell Hydrazinabspaltung ein. Das Hydrazid reduziert Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte.

Tetrahydrochlorid. 2 g Tetrahydrazid werden mit 3,2 g konzentrierter 37 prozent. Salzsäure angerieben und mit 10 ccm Wasser versetzt, worauf beim Umrühren völlige Lösung eintritt. Nach weiterer Zugabe von einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure scheidet sich das salzsaure Hydrazid als weißer Brei aus. Die Masse wird abgesaugt und über Kali von überschüssiger Säure befreit. Ausbeute quantitativ 3,0 g. Das Salz bildet ein feines, weißes Krystallmehl und schmilzt unscharf bei 145—148° unter Aufschäumen. Es ist in Wasser spielend löslich und zieht an der Luft Feuchtigkeit an. In konzentrierter Salzsäure sowie in Alkohol und Äther ist es unlöslich.

I. 0,1562 g gaben 0,2084 g AgCl.
II. 0,1528 g gaben 0,2054 g AgCl.

Berechnet für		Gefunden:	
$C_6H_{14}O_4N_8$, 4 HCl (408,02):		I.	II.
Cl	34,75	32,98	33,24 % .

Zwei weitere Proben jeweils frisch bereiteten Salzes enthielten, nachdem sie mehrere Tage lang über Kali gestanden hatten, nur noch 32,78 bzw. 31,61 % Cl.

Tetrabenzalverbindung. Das Hydrazid wird in der ungefähr 500fachen Menge kalten Wassers unter Schütteln gelöst. Die Lösung reagiert nur ganz schwach alkalisch. Bei kräftigem Schütteln mit der berechneten Menge Benzaldehyd beginnen sofort weiße Flocken auszufallen. Ein Zusatz von 2—3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure beschleunigt die Kondensation. Nach eintägigem Stehen wird der aus kleinen Drusen bestehende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zuerst mit wenig Alkohol, dann mit Äther gut ausgezogen. Trotz aller Vorsicht findet sich beim Eindunsten des Äthers eine Spur Benzaldazin. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes liegt bei 242°. Der Körper ist in heißem Wasser, Alkohol und Äther nur sehr schwer löslich. Er konnte deshalb nicht umkrystallisiert werden; doch war das Rohprodukt so gut wie rein.

I. 0,0896 g gaben 15,0 ccm N bei 16° und 724,2 mm.
II. 0,1440 g gaben 24,3 ccm N bei 17° und 725 mm.

	Berechnet für $C_{34}H_{30}O_4N_8$ (614,31):	Gefunden: I.	II.
N	18,24	18,50	18,56 %.

Tetra-o-oxybenzalverbindung. Wird analog obiger Benzalverbindung aus der kalten wäßrigen Lösung des Hydrazids und Salicylaldehyd unter Zusatz von 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhalten und bildet, aus viel gewöhnlichem heißem Alkohol umkrystallisiert, ein kleinkrystallines, gelblichweißes Pulver vom Schmp. 213—214°.

0,1108 g gaben 16,3 ccm N bei 23° und 751 mm.

	Berechnet für $C_{34}H_{30}O_8N_8$ (678,31):	Gefunden:
N	16,52	16,30 %.

Tetraacetonverbindung. Kocht man wasserfreies Aceton in noch so großem Überschuß mit Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid, so gehen doch nur Spuren in Lösung, und beim Abdunsten des Acetons im Vakuum wird das ursprüngliche Hydrazid vom Schmp. 205° zurückerhalten. Setzt man jedoch zu einer Suspension des Hydrazids in überschüssigem siedendem Aceton einige Kubikzentimeter Wasser, so wird sofort, ohne daß Lösung des Hydrazids einzutreten scheint, die Menge des festen Bestandteiles sichtlich mehr. Wie aus dem folgenden

näher hervorgeht, enthält die so entstehende Acetonverbindung 4 Mol. Wasser.

1,3 g Tetrahydrazid wurden mit 13 ccm Aceton am Rückflußkühler gekocht, einige Kubikzentimeter Wasser zugesetzt und das Gemisch noch eine halbe Stunde lang weiter erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Aceton, dann mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 2,0 g, berechnet 2,45 g. Das Rohprodukt wurde in heißem absolutem Alkohol (100 ccm) unter Zusatz von 5 ccm Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat sofort mit einigen Kubikzentimetern Aceton versetzt. Schon nach kurzem Einengen im Vakuum trat eine weiße, fein krystalline Ausscheidung ein, die sich bei weiterem Verdunsten des Lösungsmittels noch vermehrte. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die feinen, schneeweißen Krystalle schmolzen bei 255° und waren in heißem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich, in heißem Alkohol oder Äther schwer löslich.

I. 0,1252 g gaben 0,2000 g CO_2 und 0,0904 g H_2O.
0,1509 g gaben 30,75 ccm N bei 25° und 747 mm.
II. 0,1320 g gaben 0,2086 g CO_2 und 0,0946 g H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_4N_8 + 4H_2O$ (494,37):	Gefunden: I.	II.
C	43,69	43,57	43,10 %
H	7,75	8,08	8,02 „
N	22,67	22,22	— „ .

Durch vorsichtiges Erhitzen im Ölbade auf 110° wird der Körper nicht wasserfrei erhalten, sondern unter Abspaltung von flüchtigem Dimethylketazin[1]), $(CH_3)_2C{:}N.N.C(CH_3)_2$, kenntlich an seinem coniinähnlichen Geruch, zersetzt.

Äthan-tetracarbonsäure-tetraazid,

$$\begin{array}{l} N_3.CO.CH.CO.N_3 \\ \quad\quad\quad | \\ N_3.CO.CH.CO.N_3 \end{array}$$

Das Azid entsteht nur in stark mineralsaurer Lösung (vgl. S. 276). 2 g salzsaures Tetrahydrazid werden in 50 ccm

[1]) Bisdimethylazimethylen, Curtius u. Thun, dies. Journ. [2] 44, 164 (1891).

Wasser gelöst und noch 10 Tropfen konzentrierte Salzsäure zugefügt. Unter Eiskühlung läßt man tropfenweise 1,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser zufließen. Hierbei scheidet sich das Azid als breiige, weiße Masse aus. Wegen des nötigen Überschusses von Salzsäure kann dabei die Entwicklung von braunen Gasen und von Stickstoffwasserstoffsäure, kenntlich am Geruch, nicht vermieden werden. Durch Schütteln mit Äther wird das Azid von diesem aufgenommen. Die ätherische Lösung wird eine halbe Stunde lang über gekörntem Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum vorsichtig eingedunstet. Man erhält so schöne, weiße, sternförmig gruppierte Krystalle. Eine Spur, in die Flamme gebracht, explodiert mit lautem, scharfem Knall. Wegen der damit verbundenen Gefahr wurde das Azid nicht analysiert.

Es ist zweckmäßig, nur 1 bis höchstens 3 g salzsaures Hydrazid auf einmal zu verarbeiten. Bei Anwendung von 7,5 g konnte in zwei sorgfältig ausgeführten Versuchen überhaupt kein Azid erhalten werden. Auch im besten Falle beträgt die Ausbeute nur bis 25% der Theorie.

Äthan-tetracarbonsäure-tetraanilid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.CO.CH.CO.NH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

krystallisiert, feine, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 236 bis 237°, welche in heißem Alkohol oder Äther leicht löslich sind.

0,1258 g gaben 11,7 ccm N bei 22° und 750 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{34}O_4N_4$ (562,30):		Gefunden:
N	9,97	10,34 %.

Äthan-tetraurethan,

$$C_2H_5O_2C.NH.CH.NH.CO_2C_2H_5$$
$$\vert$$
$$C_2H_5O_2C.NH.CH.NH.CO_2C_2H_5$$

Die ätherische, über Chlorcalcium getrocknete Lösung des Azids aus 10 g salzsaurem Hydrazid wurde mit 200 ccm völlig absolutem Alkohol eine Stunde lang am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung erhitzt. Der Äther und dann etwa ein Drittel des Alkohols wurden abdestilliert. Nunmehr begann an der Wandung des Kolbens die Ausscheidung eines weißen, krystallinen Körpers, die durch Abkühlen vervollständigt wurde. Nach dem Abfiltrieren wurde die Mutterlauge weiter eingedunstet und wieder abgekühlt, worauf noch eine geringe Menge der gleichen Substanz ausfiel. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 265°. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem absolutem Alkohol wurde das Urethan in filzigen, weißen Nadeln erhalten, die bei 268° schmolzen und in Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich waren. Ausbeute nur 0,5 g.

I. 0,1008 g gaben 0,1644 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.
0,0996 g gaben 13,4 ccm N bei 19° und 757 mm.
II. 0,1006 g gaben 13,4 ccm N bei 16° und 746 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{26}O_8N_4$ (378,24):		Gefunden: I.	II.
C	44,42	44,48	— %
H	6,93	7,37	— „
N	14,82	15,33	15,16 „.

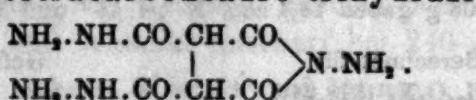
Das braune Filtrat vom rohen Urethan wurde im Vakuum weiter eingedunstet. Hierbei blieben etwa 5 g eines dickflüssigen Öles zurück. Dieses wurde bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator lackartig fest und enthielt, wie weiter unten beschrieben, Glyoxal.

Äthantetracarbonsäuretetraazid und Wasser: Bildung von Glyoxal.

Die ätherische Azidlösung aus 3 g salzsaurem Tetrahydrazid wurde mit 50 ccm Wasser geschüttelt und die ätherisch-wäßrige Mischung sehr vorsichtig[1]) auf dem Wasserbade erwärmt. In dem entweichenden Gas war deutlich Kohlendioxyd nachzuweisen. Die braune Lösung hinterließ beim Eindunsten ein braunes, dickflüssiges Öl, welches denselben eigentümlichen Geruch und dasselbe Aussehen besaß, wie das bei der Urethandarstellung beschriebene, und ebenfalls Glyoxal enthielt. Nach längerem Aufbewahren im Exsiccator wurde das Öl lackartig fest. Die zum Teil in Wasser leicht lösliche Substanz wurde mit essigsaurem Phenylhydrazin längere Zeit auf etwa 50° erwärmt. Es fiel ein brauner Niederschlag von Glyoxalphenylosazon aus.

Besser erhält man das Kondensationsprodukt, wenn man die bei der Darstellung des Urethans nach dem Abfiltrieren zurückbleibende alkoholische Glyoxallösung, ohne vorher zur Trockne einzudampfen, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, den Alkohol in einer flachen Schale auf dem Wasserbade verjagt, mit frisch bereitetem essigsaurem Phenylhydrazin versetzt und einige Zeit auf 50—60° erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich Glyoxalphenylosazon nunmehr in schön gelbbraunen Krystallen ab, die in rohem Zustande bei 148—149°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 164° schmolzen.[2]) Die Ausbeute war allerdings auch hier gering.

Äthan-tetracarbonsäure-trihydrazid,



Mono-Diammoniumsalz. 10 g Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid wurden mit 100 ccm Wasser erwärmt. Die grüngelbe Lösung reagierte bald stark alkalisch. Sie wurde bis zur Sirupkonsistenz auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser aufgenommen und nochmals eingedunstet. Das so erhaltene gelbe Öl wurde nun mehrere Wochen im Vakuum-

[1]) Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 87, 528 (1913).
[2]) E. Fischer, Ber. 26, 96 (1893).

exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Es wurde zuerst salbenartig, dann allmählich völlig fest. Der gepulverte gelbe Körper war sehr hygroskopisch und zeigte stark alkalische Reaktion. Das Salz sintert bei 128—131° und ist gegen 142° klar geschmolzen. Löst man es in kaltem Wasser und setzt Alkohol zu, so erhält man eine ölige Fällung. Es ist spielend löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin oder Benzol.

0,1821 g gaben 64 ccm N bei 16° und 753 mm.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4N_6$, N_2H_4 (262,19):	Gefunden:
N 42,75	40,40 %.

0,5287 g Diammoniumsalz wurden in Wasser gelöst und mit einer Suspension von 0,9 g Benzaldehyd in warmem Wasser und 1 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach eintägigem Stehen wurde der gelbliche Niederschlag mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Tribenzaltrihydrazid + Benzaldazin. Berechnet 1,42 g, gefunden 1,2 g. Das Produkt wurde mit kaltem Äther wiederholt ausgezogen. Beim Eindunsten der gelben ätherischen Filtrate hinterblieb Benzaldazin. Der mit Äther extrahierte, nun weiße Rückstand von Tribenzaltrihydrazid wurde gleichfalls gewogen.

Benzaldazin.	Berechnet 0,42 g.	Gefunden 0,45 g.
Tribenzaltrihydrazid.	„ 1,00 g.	„ 0,75 g.

Triacetonverbindung. Das Tetrahydrazid wurde in heißem Wasser gelöst und auf dem Wasserbade zum gelben Öl des Trihydraziddiammoniumsalzes eingedampft. Beim Aufnehmen mit warmem Aceton trat ein mentholähnlicher Geruch auf. Die Acetonlösung hinterließ beim Eindunsten im Vakuumexsiccator einen öligen, auch nach längerer Zeit nicht fest werdenden Rückstand. Er wurde in 100 ccm Aceton eingegossen. Nach dem Abfiltrieren einer geringen Menge bräunlicher Flocken wurde die Lösung auf die Hälfte eingedunstet und mit Äther versetzt, worauf sich ein weißer, flockiger Niederschlag ausschied, der sich aber beim Umschütteln an der Gefäßwandung klebrig festsetzte. Die abgegossene Flüssigkeit gab beim Verdunsten ein Öl, welches erst nach wiederholtem Aufnehmen in wenig Aceton und Wiedereindunsten endlich beim Versetzen mit viel Aceton als feste, flockige Ausscheidung erhalten wurde, die nach dem Absaugen an der Luft nicht mehr verschmierte und mit Äther gut gewaschen wurde. Die Substanz schmolz

unter Aufschäumen bei 138—140°. Sie war in Wasser leicht löslich, in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform unlöslich. Eine Stickstoffbestimmung gab auf die wasserfreie Acetonverbindung stimmende Zahlen.

0,1012 g gaben 21,8 ccm N bei 21° und 749,5 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_4N_6$ (350,23):		Gefunden:
N	24,00	24,06 %.

Bei einem zweiten Versuch wurden 10 g Tetrahydrazid wie oben in das Trihydraziddiammoniumsalz übergeführt und mit Aceton versetzt. Beim Verrühren trat anfänglich keine Lösung bzw. Mischung ein, sondern erst bei anhaltendem Verreiben plötzlich unter starker Wärmeentwicklung. Das Thermometer stieg bis 75° an. Wieder trat der mentholähnliche Geruch auf. Die Lösung wurde im Exsiccator zu einem dicken, gelben Öl eingedunstet. Dieses wurde mehrmals mit Äther durchgerührt und die ätherischen Auszüge, die Dimethylketazin enthielten, jedesmal abgegossen. Das gelbe Öl wurde im Exsiccator allmählich fest. Der erstarrte Rückstand wurde mit Äther mehrmals gut ausgezogen. Das so erhaltene Rohprodukt stellt einen hellgelben, schwach sauer reagierenden, feinpulvrigen Körper dar, welcher unscharf bei 63° sintert und gegen 75° unter Aufschäumen geschmolzen ist. Erhalten 10 g. Diese Acetonverbindung ist in Äther, Ligroin und Benzol unlöslich, in wenig Chloroform oder Aceton löslich, durch einen Überschuß des Lösungsmittels wird sie aber merkwürdigerweise wieder ausgefällt. In Wasser löst sie sich spielend.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in wenig Chloroform gelöst und mit Äther wieder ausgeschieden. Die so erhaltenen hygroskopischen, weißen Flocken schmolzen bei 90 bis 92°. Diese Acetonverbindung enthält 3 Mol. Wasser.

I. 0,1191 g gaben 0,1944 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.
0,1383 g gaben 26,3 ccm N bei 23° und 747,5 mm.
II. 0,1209 g gaben 0,1968 g CO_2 und 0,0786 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_4N_6 + 3H_2O$ (404,27):		Gefunden: I.	II.
C	44,52	44,51	44,39 %
H	6,98	7,51	7,27 „
N	20,79	20,96	— „ .

Beide Acetonverbindungen, die wasserfreie wie die wasserhaltige, reagieren in wäßriger Lösung schwach sauer. Sie spalten mit verdünnter Schwefelsäure leicht Aceton ab.

Tribenzalverbindung. Reine wasserhaltige Triacetonverbindung wird in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Benzaldehyd nach Zugabe von 1 Tropfen Schwefelsäure kräftig geschüttelt, der flockige, farblose Niederschlag nach 24 Stunden abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so farblose Krystalle vom Schmp. 193—194°, welche in Wasser und Chloroform unlöslich, in heißem Alkohol ziemlich schwer und in Äther sehr schwer löslich sind.

0,1052 g gaben 0,2586 g CO_2 und 0,0488 g H_2O.
0,1318 g gaben 19,5 ccm N bei 19° und 755 mm.

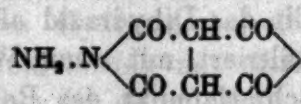
Berechnet für $C_{27}H_{30}O_4N_6$ (494,23):		Gefunden:
C	65,56	65,74 %
H	4,48	5,19 „
N	17,01	16,81 „ .

Trihydrochlorid. Obige Benzalverbindung wird im Mörser mit konzentrierter Salzsäure gut angerieben, die Aufschlämmung in einen Scheidetrichter gebracht und mit Benzol bis zur völligen Entfernung des abgespaltenen Benzaldehyds verschiedene Male ausgeschüttelt. Die abgelassene salzsaure Lösung wird im Exsiccator eingedunstet. Der weiße, krystallinische Rückstand ist in konzentrierter Salzsäure unlöslich, in Wasser aber sehr leicht löslich. Schmp. 182—183° unter Bräunung und Zersetzung.

0,1269 g gaben 0,1519 g AgCl.

Ber. für $C_6H_{10}O_4N_6$, 3 HCl (339,51):		Gefunden:
Cl	31,32	29,60 %.

Äthan-tetracarbonsäure-dihydrazid,



6 g pulverisiertes Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid werden mit Bromwasser angerieben. Die Flüssigkeit entfärbt sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Man gibt so lange Bromwasser zu, bis alles Tetrahydrazid sich gelöst hat. Die weingelbe Flüssigkeit wird von einigen braunen Flocken abfiltriert und auf dem Wasserbade auf zwei Drittel ihres Vo-

lumens eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich ein voluminöser, schuppenförmiger, farbloser Körper aus, der die ganze Flüssigkeit durchsetzt. Er wird abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Erhalten 2,7 g, entsprechend 60% der Theorie. Das Rohprodukt schmilzt bei 237° unter Bräunung und Zersetzung. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man die reine, nunmehr völlig halogenfreie Substanz in glitzernden, stark lichtbrechenden, farblosen Schuppen vom scharfen Schmp. 254° unter Bräunung und Zersetzung. Die Analysen I und II wurden mit Kupferoxyd, III und IV mit Bleichromat ausgeführt.

I. 0,1680 g gaben 0,2171 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
0,1246 g gaben 28,1 ccm N bei 10° und 752,5 mm.
II. 0,1642 g gaben 0,2122 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.
0,1514 g gaben 35,4 ccm N bei 16° und 753 mm.
III. 0,1452 g gaben 0,1906 g CO_2 und 0,0423 g H_2O.
0,1160 g gaben 27,2 ccm N bei 18° und 765 mm.
IV. 0,1508 g gaben 36,6 ccm N bei 20° und 749 mm.

	Berechnet für $C_6H_8O_4N_4$ (198,08):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	36,35	35,24	35,25	35,80	—	%
H	3,05	3,59	3,76	3,26	—	„
N	28,29	26,61	26,87	27,14	27,22	„ .

Das gleiche Dihydrazid entsteht aus dem Tetrahydrazid auch durch Einwirkung von Jod. 3 g Tetrahydrazid werden mit absolut alkoholischer Jodlösung versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Erst auf Zusatz von Wasser tritt Gasentwicklung und Entfärbung ein. Es wird so viel Jod zugefügt, bis die Flüssigkeit dauernd braun bleibt. Das Tetrahydrazid geht dabei in einen voluminösen, flockigen, gelblichen Niederschlag über, der durch heißes Wasser in Lösung gebracht wird. Beim Erkalten fällt das Dihydrazid als krystallinischer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet wird. Schmelzpunkt des Rohproduktes 228°. Erhalten 1,2 g. Die Substanz bildet, aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, flimmernde Blätter vom scharfen Schmp. 254—255°.

Äthantetracarbonsäuredihydrazid ist in warmem Wasser leicht, in heißem Alkohol, Äther oder Chloroform kaum löslich, in Ligroin und Benzol unlöslich. Es wird aus seiner

wäßrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Es verhält sich wie eine zweibasische Säure. Die wäßrige Lösung reagiert auf Lakmus sauer. Auf Zusatz von Silbernitrat entsteht sofort eine weiße Fällung des Silbersalzes, dessen ammoniakalische Lösung schon in der Kälte lebhaft reduziert wird. Fehlingsche Lösung wird erst beim Erwärmen reduziert. Das Dihydrazid löst sich auch in konzentrierter Salzsäure. Das so entstehende Salz gibt aber im Exsiccator leicht den größten Teil der Salzsäure wieder ab.

Dikaliumsalz. 1,0 g Äthantetracarbonsäuredihydrazid wird durch Anreiben in der Kälte mit einer Lösung von 0,6 g festem Kaliumhydroxyd in 1 ccm Wasser sofort klar gelöst. Beim Eindunsten scheidet sich das Kaliumsalz in hellgelben, flimmernden Blättchen aus, die in Wasser spielend löslich, in Alkohol oder Äther dagegen unlöslich sind. Schmelzpunkt gegen 158°. Das Salz wird von Spuren freien Kalis durch Ausziehen mit heißem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser befreit.

0,4052 g gaben 0,2126 g K_2SO_4.
0,3426 g verloren bei 4stünd. Erwärmen auf 110—115° 0,0372 g H_2O.

Ber. für $C_6H_4O_4N_4K_2 + 2H_2O$ (310,40):		Gefunden:
K	25,23	23,56 %
H_2O	11,61	10,86 „ .

Mit Schwefelsäure, auch mit Essigsäure wird das Kaliumsalz wieder in das Dihydrazid zurückverwandelt.

Bis-Diammoniumsalz. Das Dihydrazid löst sich in überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade bald auf. Die Lösung hinterläßt, im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht, ein gelbliches, zum Teil krystallinisches Produkt, das durch Waschen mit warmem Alkohol von anhaftendem freiem Hydrazin befreit wird. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich mit stark alkalischer Reaktion, in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Schmelzpunkt gegen 208°. Die wäßrige Lösung gibt mit Benzaldehyd eine weiße Benzalverbindung neben gelbem Benzaldazin.

0,6112 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurden mit Benzaldehyd in wäßriger Lösung geschüttelt und der Niederschlag nach eintägigem Stehen abgesaugt, getrocknet und mit Äther wiederholt ausgezogen. Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt und in einer

gewogenen Schale zur Trockne eingedunstet; der in Äther unlösliche Teil wurde für sich getrocknet und gewogen.

Benzaldazin.	Berechnet	0,9703 g.	Gefunden	1,05 g.
Dibenzaldihydrazid.	„	0,8724 g.	„	0,80 g.

Bis-Ammoniumsalz. Bleibt beim Verdunsten der goldgelben Lösung des Dihydrazids in starkem wäßrigem Ammoniak über Schwefelsäure als gelber, lackartiger Körper zurück, der nach dem Zerreiben ein hellgelbes Pulver vom Schmp. 98° darstellt. Nach mehrtägigem Stehen war der Schmelzpunkt auf 110 bis 111° gestiegen. Die Substanz wurde nunmehr analysiert.

0,1598 g gaben 45,5 ccm N bei 15° und 754 mm.

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_8O_4N_4$, NH_3 (215,11):	N 32,56	32,90 %
$C_6H_8O_4N_4$, $2NH_3$ (232,14):	N 36,21.	

Nach achtwöchigem Stehen im Vakuumexsiccator stieg der Schmelzpunkt bis 129—130°, und die Substanz hatte weiter Ammoniak verloren.

Hydrochlorid. 0,5 g Dihydrazid werden durch Anrühren mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich am Rande des Gefäßes Krystalle aus. Die Flüssigkeit wird über festem Kali und Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der staubtrockene, nicht hygroskopische Rückstand schmilzt bei 185—186° unter Bräunung und Schäumen, nachdem schon gegen 168° teilweise Zersetzung eingetreten ist.

I. 0,1679 g gaben 0,0876 g AgCl.
II. 0,2914 g gaben 0,1731 g AgCl.

Berechnet für		Gefunden:
$C_6H_8O_4N_4$, HCl (234,54):	Cl 15,11	I. 12,90 II. 14,69 %
$C_6H_8O_4N_4$, $2HCl$ (271,00):	Cl 26,16.	

Das Salz gibt beim Aufbewahren im Vakuum über Kali Chlorwasserstoff ab, völlig aber erst nach mehreren Wochen. Auch beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser bildet sich das Dihydrazid zurück.

Dibenzalverbindung. Reines Äthantetracarbonsäuredihydrazid wird in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd geschüttelt. Nach eintägigem Stehen wird die weiße, flockige Masse abfiltriert, mit Alkohol und Äther

gewaschen und getrocknet. Schmp. 240—241°. Die Verbindung ist in Äther oder Wasser schwer löslich. Durch Kochen mit Wasser wird sie unter Abspaltung von Benzaldehyd leicht zersetzt. Auch schon beim Kochen mit Alkohol spaltet sich Benzaldehyd ab. So zeigten zwei aus Alkohol umkrystallisierte Proben verschiedenen und zu hohen Stickstoffgehalt: 20,41% und 16,75% N. Das Rohprodukt gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,1364 g gaben 0,3178 g CO_2 und 0,0540 g H_2O.
0,1476 g gaben 19,5 ccm N bei 15° und 745 mm.

II. 0,1524 g gaben 0,3554 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.
0,1347 g gaben 18,0 ccm N bei 17° und 742,5 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4N_4$ (374,15):	Gefunden: I.	II.
C	64,14	63,54	63,60 %
H	3,77	4,43	4,17 „
N	14,98	15,09	15,07 „ .

Di-o-oxybenzalverbindung. Wird analog durch Kondensation des Dihydrazids mit Salicylaldehyd in gelblichen Flocken erhalten. Das Rohprodukt schmolz bei 222—224° unter Aufblähen. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 231—232°. Feine, hellgelbe Nädelchen.

0,1524 g gaben 18,6 ccm N bei 19° und 744,5 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6N_4$ (406,15):	Gefunden:
N 13,80	13,67 % .

Diacetonverbindung. Festes Äthantetracarbonsäuredihydrazid und Aceton reagieren nicht miteinander. Löst man dagegen das Dihydrazid in wenig heißem Wasser und kocht mit einem Überschuß von Aceton kurze Zeit auf dem Wasserbade, so fällt beim Einengen der klaren Lösung im Exsiccator das Kondensationsprodukt in feinen, strahligen Büscheln aus. Schmp. 261°. Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton wurde der Schmelzpunkt nicht verändert. Farblose Nadeln, welche in Wasser und Aceton sehr leicht, in absolutem Alkohol schwerer, in Äther unlöslich sind. Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich. Die Analysen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

I. 0,1302 g gaben 0,2470 g CO_2 und 0,0665 g H_2O.
0,1454 g gaben 26,4 ccm N bei 22° und 756 mm.
II. 0,1264 g gaben 0,2400 g CO_2 und 0,0646 g H_2O.

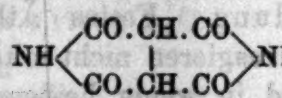
	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4N_4$ (278,15):	Gefunden: I.	II.
C	51,77	51,74	51,78 %
H	5,07	5,71	5,72 „
N	20,15	20,36	— „ .

Tetraacetylverbindung. Äthantetracarbonsäuredihydrazid wird über freier kleiner Flamme in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst und dann die Hauptmenge des letzteren im Vakuum auf dem Wasserbade abdestilliert. Die Acetylverbindung bleibt als weißer, grob krystallinischer Körper zurück. Anhaftendes Essigsäureanhydrid wird durch Waschen mit warmem Alkohol entfernt. Ausbeute 1,7 g Rohprodukt vom Schmp. 201—202°. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem absolutem Alkohol erhält man feine, zu Büscheln vereinigte Nädelchen; Schmp. 202—203°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in verdünntem, schwer in absolutem Alkohol.

0,1105 g gaben 0,1864 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.
0,1555 g gaben 21 ccm N bei 19° und 766 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_8N_4$ (366,15):		Gefunden:
C	45,88	46,01 %
H	3,85	4,13 „
N	15,31	15,57 „ .

Äthan-tetracarbonsäure-diimid,



3 g salzsaures Äthantetracarbonsäuredihydrazid werden mit 30 Tropfen konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser zu einem Brei verrieben und unter Eiskühlung allmählich eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrit hinzugefügt. Es tritt lebhafte Entwicklung von zuerst bräunlichen, später farblosen Gasen ein. Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure ist nicht wahrzunehmen. Aus der entstandenen Lösung fällt bei stärkerer Abkühlung ein blättrig-krystalliner Körper aus. Das Filtrat gibt, auf die Hälfte eingedunstet, eine zweite Krystallisation.

Erhalten 1,6 g. Das Rohprodukt wird aus heißem Wasser umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1584 g gaben 0,2488 g CO_2 und 0,0364 g H_2O.
0,1730 g gaben 24,7 ccm N bei 18° und 752 mm.
II. 0,2648 g gaben 39,2 ccm N bei 19° und 751 mm.

	Berechnet für $C_6H_4O_4N_2$ (168,05):	Gefunden: I.	II.
C	42,82	42,83	— %
H	2,38	2,57	— „
N	16,70	16,24	16,73 „ .

Äthantetracarbonsäurediimid krystallisiert aus Wasser in farblosen Blättern, welche sich gegen 220—225° hellbraun färben, bei 265—270° schwarz werden und bei 280° noch nicht geschmolzen sind. Die Substanz ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. In Alkohol oder Aceton ist sie schwer, in Äther, Chloroform und Benzol unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

Die Verbindung kondensiert sich nicht mit Benzaldehyd und gibt keinerlei Nitrosoreaktion. Durch Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure kann im Rückstand Ammonsalz nachgewiesen werden. Ammoniakalische Silberlösung wird nicht reduziert. Dagegen entsteht in der mit Ammoniak neutralisierten Lösung durch Silbernitrat unter Austausch der beiden Imidwasserstoffatome gegen Metall ein schwer lösliches, sehr beständiges, weißes Silbersalz, das in überschüssigem Ammoniak erst beim Erwärmen in Lösung geht. Beim Kochen mit Natronlauge tritt Ammoniakgeruch auf.

Disilbersalz. Äthantetracarbonsäurediimid wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 2 Mol. Silbernitrat versetzt. Auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak fällt das Silbersalz als weißer Niederschlag aus. Es wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Löst sich in überschüssigem Ammoniak nur bei gelindem Erwärmen. Das Salz enthält 2 Mol. Wasser.

0,2234 g hinterließen beim Glühen 0,1152 g Ag.
0,3310 g verloren beim 5stündigen Erwärmen auf 115—120° 0,0278 g H_2O.

Ber. für $C_6H_2O_4N_2Ag_2 + 2H_2O$ (417,92):		Gefunden:
Ag	51,65	51,57 %
H_2O	8,62	8,40 „ .

Äthan-tricarbonsäure-triazid,

$$\begin{array}{l} N_3.CO.CH_2 \\ | \\ N_3.CO.CH.CO.N_3 \end{array}$$

Eine Lösung von Äthantetracarbonsäuretrihydrazid-Diammonium in wenig Wasser wird mit etwas mehr als der berechneten Menge konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Eiskühlung vorsichtig mit Natriumnitrit behandelt. Unter starker Gasentwicklung entsteht eine milchige Trübung, die sich beim Umschwenken zu Öltröpfchen verdichtet. Das entweichende Gas wurde durch Silbernitratlösung und dann durch Barytwasser geleitet. Es entstand etwas Silberazid und ein starker Niederschlag von Baryumcarbonat. Das abgeschiedene ölige Azid wird mit Äther aufgenommen und bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum als fast farbloses, dickflüssiges Öl zurück, das beim Erwärmen äußerst heftig explodiert. Die Substanz zersetzt sich nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator.

Eine bessere Ausbeute an Azid erhält man, wenn man die salzsaure Lösung des Diammoniumsalzes vor dem Eintragen des Nitrits mit Äther überschichtet.

Äthan-tricarbonsäure-trianilid,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.CO.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.NH.CO.CH.CO.NH.C_6H_5 \end{array}$$

Scheidet sich aus der frisch bereiteten ätherischen Lösung von Äthantricarbonsäuretriazid nach halbstündigem Trocknen bei 0° über Chlorcalcium auf Zusatz von Anilin beim Verdunsten des Äthers in weißen Flocken aus. Das Rohprodukt wurde in heißem Alkohol gelöst und durch Wasser wieder in Flocken ausgefällt, welche bei 217—218° schmolzen. Sie wurden abgesaugt, mit Äther gewaschen und zweimal mit kleinen Mengen absolutem Alkohol ausgekocht. Die reine Substanz schmilzt bei 223—224°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol.

0,1164 g gaben 11,4 ccm N bei 18° und 749,5 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{21}O_3N_3$ (387,19):		Gefunden:
N	10,85	11,09 %.

Äthan-tricarbonsäure-tri-p-toluidid,

$$CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH_2$$
$$CH_3.C_6H_4.NH.CO.CH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$$

Wird analog durch Umsetzung des Azids mit p-Toluidin in ätherischer Lösung in hellbraunen Flocken erhalten und aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die feinen, weißen Krystalldrusen zeigten erst nach weiterem viermaligen Umlösen aus Alkohol den konstanten Schmp. 230°. Das Toluidid ist in Alkohol ziemlich leicht, in Äther und Chloroform schwer löslich; in Wasser ist es unlöslich.

I. 0,1470 g gaben 0,3914 g CO_2 und 0,0848 g H_2O.
0,1540 g gaben 13,6 ccm N bei 20° und 751 mm.
II. 0,1289 g gaben 0,3450 g CO_2 und 0,0762 g H_2O.
0,1510 g gaben 13,6 ccm N bei 21° und 747 mm.

	Berechnet für $C_{30}H_{27}O_2N_3$ (429,23):	Gefunden: I.	II.
C	72,69	72,62	72,99 %
H	6,34	6,45	6,61 „
N	9,79	9,93	10,03 „.

Bernsteinsäuredihydrazid
(aus Äthantetracarbonsäuretetrahydrazid).

5 g Tetrahydrazid wurden mit 20 ccm Wasser 4 Stunden lang auf 130° in der Bombe erhitzt. Beim Öffnen war bedeutender Druck wahrnehmbar; vorgelegtes Barytwasser wurde durch die entweichende Kohlensäure stark getrübt. Beim Eindunsten der alkalischen gelben Lösung schied sich ein weißer, blätterig-krystalliner Körper aus, der durch Abpressen auf Ton von anhaftendem gelben Öle (Trihydraziddiammoniumsalz) befreit und aus heißem absolutem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisiert wurde. Die so erhaltenen Blätter schmolzen bei 167—168°, waren in Wasser spielend, in verdünntem Alkohol leicht und in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Sie reduzierten ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte. Die Substanz zeigte alle Eigenschaften des von Schöfer und Schwan[1]) auf anderem Wege dar-

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).

gestellten Succindihydrazids sowie auch bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung.

0,1450 g gaben 46,6 ccm N bei 12° und 765 mm.

Berechnet für $C_4H_{10}O_2N_4$ (146,12):	Gefunden:
N 38,35	38,24 %.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Substanz noch in die Dibenzalverbindung übergeführt, die nach dem Umkrystallisieren bei 225° schmolz.[1])

Auch bei vierstündigem Erhitzen des Äthantetracarbonsäuretetrahydrazids oder des Trihydraziddiammoniumsalzes mit Wasser auf nur 100° wurde Succindihydrazid erhalten.

---

[1]) Vgl. Curtius, dies. Journ. [2] 92, 98 (1915).

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1916.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 93 und 94.

Autorenregister.

Bauer, C., s. O. Fischer u. C. Bauer.

Biehler, F., s. M. Busch u. F. Biehler.

Blom, A. V., zur Kenntnis der Hydrazone des Biphenylenhydrazins **94**, 77.

Bruhns, G., über das Kaliumdichromat als Urmaß **93**, 73, 312.

Busch, M., Mitteilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen **93**, 25, 32, 49, 59, 339, 363, 378, 387; **94**, 1, 13, 24, 34, 49, 53.

Busch, M., stereochemische Studien an Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern I **93**, 25, 339.

Busch, M., u. F. Biehler, Semicarbazone gemischter Dithiokohlensäureester **93**, 343.

Busch, M., u. W. Cornelius, Diphenylsemicarbazone von Dithiokohlensäureestern **93**, 32.

Busch, M., u. M. Starke, Benzoylhydrazone gemischter Dithiokohlensäureester **93**, 49; über Alkylidenhydrazone von gemischten Dithiokohlensäureestern **93**, 59.

Cäsar, W., s. Th. Curtius u. W. Cäsar.

Chur, M., s. O. Fischer u. M. Chur.

Cornelius, W., s. M. Busch u. W. Cornelius.

Curtius, Th., Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg **94**, 85, 93, 97, 120, 273, 299, 309, 323, 331, 339, 364.

Curtius, Th., gemischte Ketten aus Harnstoff-, Methylendiamin- u. Aminosäureresten **94**, 85; die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der Carbonsäureazide **94**, 273.

Curtius, Th., u. W. Cäsar, Hydrazid u. Azid der Methyl- u. der Isoamylmalonsäure **94**, 299.

Curtius, Th., u. G. Grandel, Hydrazid u. Azid der Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure u. der Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure **94**, 339.

Curtius, Th., u. A. Laurent, Anlagerung von Hippenylisocyanat an Glycinester **94**, 93.

Curtius, Th., u. C. Marangolo, Hydrazid u. Azid der m-Xylylmalonsäure **94**, 331.
Curtius, Th., u. O. E. Mott, Hydrazid u. Azid der Benzylmalonsäure **94**, 323.
Curtius, Th., u. G. Petridis, Anlagerung von Glycylhippenylisocyanat an Säureamide u. Glycinester **94**, 120.
Curtius, Th., u. H. Rechnitz, Überführung von Äthylmalonsäureazid in Propionaldehyd u. Umwandlung von Propionaldazin in 4-Methyl-5-äthylpyrazolin **94**, 309.
Curtius, Th., u. H. Thiemann, Hydrazide u. Azide der symmetrischen Äthantetracarbonsäure **94**, 364.
Curtius, Th., u. W. Zimmerli, Anlagerung von Hippenylisocyanat u. p-Bromhippenylisocyanat an l-Asparaginsäureester **94**, 97.

Diepolder, E., s. E. Steinhäuser u. E. Diepolder.
Dilthey, W., über Pyryliumverbindungen **94**, 53.
Dilthey, W., u. E. Last, über die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren **94**, 49.
Döhle, W., s. B. Rassow, W. Döhle u. E. Reim, sowie B. Rassow u. W. Döhle.
Dubsky, J. V., Wasserstoffsuperoxyd als Verseifungsmittel **93**, 137; die Affinitätsabsättigung der Haupt- u. Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung 142.

Elbs, K., u. H. Lerch, über Dehydrodivanillin **93**, 1.

Fischer, O., u. C. Bauer, Beiträge zur Kenntnis des 1,6-Dioxynaphtalins **94**, 1; Beiträge zur Kenntnis des 1,5-Dioxynaphtalins 13.
Fischer, O., u. M. Chur, Darstellung des N-Methyl-α-pyridons u. einiger N-Methylchinolone auf elektrolytischem Wege nebst einigen Derivaten des Pyridons **93**, 363.
Fischer, O., u. H. Guthmann, Darstellung u. Eigenschaften der α-Halogenderivate des Chinolins u. Toluchinolins **93**, 378.
Fischer, O., u. F. Hammerschmidt, über den Monomethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins **94**, 24.
Fischer, O., u. W. Kern, über den Dimethyläther des 2,7-Dioxynaphtalins (2,7-Dimethoxynaphtalin) **94**, 34.
Freund, M., u. E. Speyer, über die Umwandlung von Thebain in Oxycodeinon u. dessen Derivate **94**, 135.

Grandel, G., s. Th. Curtius u. G. Grandel.

Hammerschmidt, Fr., s. O. Fischer u. Fr. Hammerschmidt.
Hesse, O., Beitrag zur Kenntnis der Flechten u. ihrer charakteristischen Bestandteile. 14. Mitteilung. Die Verwendung der Flechten als Nahrungs- u. Futtermittel **93**, 254; 15. Mitteilung **94**, 227.
Hinsberg, O., über β-Naphtolsulfid u. Iso-β-naphtolsulfid (III. Abhandlung) **93**, 277; über das Schwefelatom 302; über Valenzzentren **94**, 179.
Hübner, R., s. R. von Walther u. R. Hübner.

Last, E., s. W. Dilthey u. E. Last.
Laurent, A., s. Th. Curtius u. A. Laurent.
Lerch, H., s. K. Elbs u. H. Lerch.

Marangolo, C., s. Th. Curtius u. C. Marangolo.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden **93**, 119.
Mott, O. E., s. Th. Curtius u. O. E. Mott.
Müller, A., Carvonstudien **93**, 10.

Niementowski, St. von, u. E. Sucharda, Synthese des 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridins u. dessen Überführung in Kynurensäure **94**, 193.

Paal, C., u. A. Schwarz, Knallgaskatalyse mit kolloidalem Platin **93**, 106.

Petridis, G., s. Th. Curtius u. G. Petridis.

Philipow, O., die Konstitution der Kohlenwasserstoffe Gustavsons: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen **93**, 162.

Rassow, B., Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig **93**, 183, 184, 214.

Rassow, B., u. W. Döhle, über neue Derivate des Benzothiazols **93**, 184.

Rassow, B., W. Döhle u. E. Reim, über neue Derivate des Benzothiazols u. seiner Homologen **93**, 183.

Rassow, B., u. E. Reim, neue Derivate des o- und p-Toluthiazols **93**, 214.

Reim, E., s. B. Rassow, W. Döhle u. E. Reim, sowie B. Rassow u. E. Reim.

Rechnitz, H., s. Th. Curtius u. H. Rechnitz.

Savelsberg, M., über Laurents Benzimid (Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal) **93**, 271.

Schwarz, A., s. C. Paal u. A. Schwarz.

Speyer, E., s. M. Freund u. E. Speyer.

Starke, M., s. M. Busch u. M. Starke.

Steinhäuser, E., u. E. Diepolder, über Derivate des Pyridins u. Chinolins **93**, 387.

Sucharda, E., s. St. von Niementowski u. E. Sucharda.

Thiemann, H., s. Th. Curtius u. H. Thiemann.

Walther, R. von, u. R. Hübner, Umsetzung der Aldehyde u. Ketone in α-Aminonitrile u. Derivationen der letzteren **93**, 119.

Zimmerli, W., s. Th. Curtius u. W. Zimmerli.

Sachregister.

Acetaldehyd C_2H_4O.
Acetonitril C_2H_3N.
Acetophenon C_8H_8O.
Acetursäure $C_4H_7O_3N$.
Affinitätsabsättigung, die A. der Haupt- u. Nebenvalenzen in den Verbindungen höherer Ordnung (J. V. Dubsky) II. Mitteilung **93**, 142.
Aldehyde, Umsetzung der A. u. Ketone in α-Aminonitrile u. Derivationen der letzteren (R. von Walther u. R. Hübner) **95**, 119; Kondensation von 2-Aminopyridin mit A.n (O. Fischer) **93**, 391.
Alkylidenhydrazone s. Dithiokohlensäure.
α-Aminonitrile, Umsetzung der Aldehyde u. Ketone in α-A. u. Derivationen der letzteren (R. von Walther u. R. Hübner) **93**, 119.
Aminosäure, gemischte Ketten aus Harnstoff-, Methylendiamin- u. A.-resten (Th. Curtius) **94**, 85.
Aminothiobiazolthiomethan $C_3H_5N_3S_2$.
Aminothiophenolsulfosäuren $C_6H_7O_3NS_2$.
Anilinothiobiazolthiol $C_8H_7N_3S_2$.
Anthranil s. Diacetyldimethoxydehydrodianthranil.
Apoolivorsäure $C_{23}H_{26}O_7$.
Asparaginsäureester, Analgerung von Hippenylisocyanat u. p-Bromhippenylisocyanat an l-A. (Th. Curtius) **94**, 97.
Äthantetracarbonsäure $C_6H_6O_8$.
Äthantetraurethan $C_{22}H_{42}O_8N_4$.
Äthantricarbonsäure $C_5H_6O_6$.
Äthylidentrimethylen s. Kohlenwasserstoffe.
Äthylmalonsäure $C_5H_8O_4$.
Atomgewichte, A. für 1917 (W. Ostwald) **94**, 271.
Azide s. Carbonsäureazide.

Baryum s. Xanthogensäure.
Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal $C_{23}H_{19}O_2N_3$.
Benzalbiphenylenhydrazon $C_{19}H_{14}N_2$.
Benzalhydrazone s. Dithiokohlensäure.
„Benzimid", über Laurents „B." (M. Savelsberg) **93**, 271.
Benzothiazol C_7H_5NS.
Benzothiazolmethensulfid $C_8H_7NS_2$.
Benzoyldithiocarbazinsäure $C_8H_8ON_2S_2$.
Benzoylhydrazone s. Dithiokohlensäure.
Benzylmalonsäure $C_{10}H_{10}O_4$.
Benzylmethylendiurethan $C_{14}H_{20}O_4N_2$.
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$.
Biphenylenhydrazin $C_{12}H_{10}N_2$.
Blei s. Xanthogensäure.
Buttersäureamid C_4H_9ON.
Butyronitril C_4H_7N.

Carbazol $C_{12}H_9N$.
Carbonsäureazide, die besonderen Reaktionen bei der Umlagerung der C. (Th. Curtius) **94**, 273.
Carvacrol $C_{10}H_{14}O$.
Carvenon $C_{10}H_{16}O$.
Carvon $C_{10}H_{14}O$.
Carvonstudien (A. Müller) **93**, 10.
Cetrarinin (O. Hesse) **94**, 259.
Chinolin C_9H_7N.
Chinon s. Naphtochinon.
Chlorterpanon $C_{10}H_{17}OCl$.
Chlorterpenon $C_{10}H_{15}OCl$.
Chrom s. Xanthogensäure.
Cinnamalbiphenylenhydrazon $C_{21}H_{16}N_2$.
Cornicularin (O. Hesse) **94**, 259.
Cyclobutanon C_4H_6O.

Dehydrodivanillin $C_{16}H_{14}O_6$.
Dehydrodivanillinsäure $C_{16}H_{14}O_8$.
Dehydrothebain $C_{19}H_{19}O_3N$.

Diacetyldimethoxydehydrodianthranil $C_{20}H_{16}O_6N_2$.
Diaminonaphtalin $C_{10}H_{10}N_2$.
Dicarbonsäuren, über die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf D. (W. Dilthey u. E. Last) **94**, 49.
Dihydrocarvon $C_{10}H_{16}O$.
Dihydrooxycodeinon $C_{18}H_{21}O_4N$.
Dihydrooxycodeon $C_{17}H_{19}O_4$.
Dihydrooxythebainon $C_{19}H_{23}O_4N$.
Dimethoxynaphtalin $C_{12}H_{12}O_2$.
Dimethylanilin $C_8H_{11}N$.
Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N$.
Dioxybenzol $C_6H_6O_2$.
Dioxynaphtalin $C_{10}H_8O_2$.
Diphenylsemicarbazone s. Dithiokohlensäure.
Diphenyltriazolonthioessigsäure $C_{16}H_{13}O_3N_3S$.
Dipyridylamin $C_{10}H_9N_3$.
Dithiocarbaminsäure CH_3NS_2.
Dithiocarbazinsäure $CH_4N_2S_2$; s. a. Benzoyldithiocarbazinsäure.
Dithiokohlensäure CH_2OS_2.

Eisen s. Xanthogensäure.

Ferrosulfat s. Urmaß.
Flechten, Beitrag zur Kenntnis der Fl. u. ihrer charakteristischen Bestandteile (O. Hesse). 14. Mitteilung: Die Verwendung der Fl. als Nahrungs- u. Futtermittel **93**, 254; 15. Mitteilung **94**, 227.
Formylmethyl-p-toluidindisulfosäure $C_9H_{11}O_7NS_2$.
Fumarprotocetrarsäure (O. Hesse) **94**, 261.
Futtermittel s. Nahrungsmittel.

Glutaraldehyd $C_5H_8O_2$.
Glutazin $C_5H_6O_2N_2$.
Glycinester, Anlagerung von Hippenylisocyanat an Gl. (Th. Curtius) **94**, 93. S. a. Glycylhippenylisocyanat.
Glycylhippenylcarbaminsäure $C_{11}H_{13}O_4N_3$.
Glycylhippenylisocyanat $C_{11}H_{11}O_3N_3$.
Glycylhippenylureidoessigsäure $C_{13}H_{16}O_5N_4$.
Glyoxalin $C_3H_4N_2$.

Harnstoff, gemischte Ketten aus H.-, Methylendiamin- u. Aminosäureresten (Th. Curtius) **94**, 85.
Hippenylisocyanat $C_9H_7O_2N_2$.
Hippenylureido-N-aminosuccinimid $C_{13}H_{15}O_4N_5$.
Hippenylureidobernsteinsäure $C_{13}H_{15}O_6N_3$.
Hippenylureidoessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N_3$.
Hippursäure $C_9H_9O_3N$.
Hydrazide s. Carbonsäureazide.
Hydrazone, stereochemische Studien an H.n von Dithiokohlensäureestern (M. Busch) **93**, 25, 339.

Isoamylformaldehyd $C_6H_{12}O$.
Isoamylmalonsäure $C_9H_{14}O_4$.
Iso-μ-methylbenzothiazol C_9H_7NS.
Iso-μ-methyl-p-toluthiazol C_9H_9NS.

Jod s. Urmaß.

Kaliumdichromat, über das K. als Urmaß (G. Bruhns) **93**, 73, 312.
Katalyse s. Platin.
Ketone, Umsetzung der Aldehyde u. K. in α-Aminonitrile u. Derivationen der letzteren (R. von Walther u. R. Hübner) **93**, 119.
Ketotetramethylen C_4H_6O.
Knallgaskatalyse, K. mit kolloidalem Platin (C. Paal u. A. Schwarz) **93**, 106.
Kobalt s. Xanthogensäure.
Kohlenhydrate, die K. der isländischen Flechte (O. Hesse) **94**, 262.
Kohlenwasserstoffe, die Konstitution der K. Gustavsons: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen (O. Philipow) **93**, 162.
Kolloid s. Platin.
Kupfer s. Xanthogensäure.
Kynurensäure $C_{10}H_7O_3N$.
Kynurin C_9H_7ON.
Kynursäure s. Oxalylanthranilsäure.

Lichenidin $C_{12}H_{22}O_{11}$.
Lichenin $C_6H_{10}O_5$.
Lichenoin $C_{12}H_{20}O_{10}$.
Lichesterinsäure $C_{18}H_{30}O_3$.
Lichestronsäure (O. Hesse) **94**, 258.
Lobarsäure $C_{24}H_{24}O_7$.

Magnesiumhalogenide, über die Einwirkung von Aryl-M.n auf Dicarbonsäuren (W. Dilthey u. E. Last) **94**, 49.
Malonsäure $C_3H_4O_4$.
Methoxydiphenylnaphtochinoxalin $C_{25}H_{18}ON_2$.
Methoxy-N-methylchinolon $C_{11}H_{11}O_2N$.
Methoxynaphtalin $C_{11}H_{10}O_2$.
Methoxynaphtophenanthrazin $C_{25}H_{16}ON_2$.
Methylaminobenzolsulfosäure $C_7H_9O_3NS$.
Methylaminothiophenolsulfosäure $C_7H_9O_3NS_2$.
Methylcyklobuten C_5H_8.
Methyldianisylpyrylchlorid $C_{20}H_{19}O_3Cl$.
Methyldiphenylpyrylchlorid $C_{18}H_{15}OCl$.
Methylencyklobutan C_5H_8.
Methylendiamin, gemischte Ketten aus Harnstoff-, M.- u. Aminosäureresten (Th. Curtius) **94**, 85.
Methylmalonsäure $C_4H_6O_4$.
N-Methyl-α-pyridon C_6H_7ON.
Methyl-p-toluidinsulfosäure $C_8H_{11}O_3NS$.

Nahrungsmittel, die Verwendung der Flechten als N.- u. Futtermittel (O. Hesse) **93**, 254.
Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$.
Naphtol $C_{10}H_8O$.
β-Naphtol-azo-thiobiazolthiomethan $C_{13}H_{10}ON_4S_2$.
Naphtolsulfid $C_{20}H_{14}O_2S$.
Naphtolsulfon $C_{20}H_{14}O_4S$.
Naphtoxthinsulfon $C_{20}H_{12}O_3S$.
Naphtylendiamin $C_{10}H_{10}N_2$.
Nickel s. Xanthogensäure.
Nitrile s. α-Aminonitrile.
Nitrohippursäure $C_9H_8O_5N_2$.
Nitrohippurylaminoessigsäure $C_{11}H_{11}O_6N_3$.
Nivalsäure $C_{20}H_{26}O_6$.

Olivetorinol $C_{19}H_{24}O_6$.
Olivetorsäure $C_{21}H_{28}O_7$.
Olivetrolsäure $C_{12}H_{28}O_4$.
Olivorsäure $C_{23}H_{28}O_8$.
Oxalsäure s. Urmaß.
Oxalylanthranilsäure $C_9H_7O_5N$.
Oxybromchinolin C_9H_6ONBr.
Oxychinaldin $C_{10}H_9ON$.
Oxychinolindicarbonsäure $C_{11}H_7O_5N$.
Oxycodein $C_{18}H_{21}O_4N$.
Oxycodeinon $C_{18}H_{19}O_4N$.
β-Oxy-α,β-Naphtyläther $C_{20}H_{14}O_2$.
Oxythebainon $C_{18}H_{21}O_4N$.

Parmatsäure (O. Hesse) **94**, 324.
Pentandiharnstoff $C_7H_{12}O_2N_4$.
Pentantetracarbonsäure $C_9H_{12}O_8$.
Pentantetraurethan $C_{17}H_{32}O_8N_4$.
Permanganatlösung s. Urmaß.
Pertrarsäure (O. Hesse) **94**, 240.
Phenylacetaldehyd C_8H_8O.
Phenyl-7-chalkon $C_{21}H_{16}O$.
Phenyldithiocarbazinsäureessigester $C_{11}H_{14}O_2S_2$.
Phenylsemicarbazone s. Dithiokohlensäure.
Platin, Knallgaskatalyse mit kolloidalem P. (C. Paal u. A. Schwarz) **93**, 106.
Propionaldehyd C_3H_6O.
Propionsäurenitril C_3H_5N.
Propylidendiurethan $C_9H_{18}O_4N_2$.
Proto-α-lichesterinsäure $C_{18}H_{30}O_5$.
Pyrazolin $C_3H_6N_2$.
Pyridin C_5H_5N.
Pyridon C_5H_5ON.
Pyryliumverbindungen, über P. (W. Dilthey) **94**, 53.

Quecksilber s. Xanthogensäure.

Reaktionsgeschwindigkeit s. Katalyse.
Ringäquivalenz, Thiophen u. der Begriff der R. (O. Hinsberg) **93**, 302.
Rubidinsäure (O. Hesse) **94**, 243.

Salazinsäure $C_{20}H_{24}O_{18}$.
Säureamide, Anlagerung von Glycylhippenylisocyanat an S. u. Glycinester (Th. Curtius) **94**, 120.
Säuremessung s. Urmaß.
Saxatilsäure s. Parmatsäure.
Schwefelatom, über das Schw. (O. Hinsberg) **93**, 302; die Valenzen des Schwefels 305, 309.
Semicarbazone s. Dithiokohlensäure.
Stereochemische Studien an Hydrazonen von Dithiokohlensäureestern (M. Busch) **93**, 25, 339.
Sulfoharnstoff CH_4N_2S.

Sulfonsäuren, dreiwertige Metallsalze der S. (J. V. Dubsky) **93**, 160.

Terpanon s. Chlorterpanon.
Terpenon s. Chlorterpenon.
Tetrahydro-7-oxythebaon $C_{17}H_{20}O_4$.
Tetramethylendicarbonsäure $C_6H_8O_4$.
Thebain $C_{19}H_{21}O_3N$.
Thiazole s. Benzothiazol u. Tolthiazol.
Thiobiazoldithiol $C_2H_2N_2S_3$.
Thiophen C_4H_4S.
Thiosulfatlösung s. Urmaß.
Titrierung s. Urmaß.
Tolthiazol C_8H_7NS.
Tolthiazolmethensulfid $C_9H_9NS_2$.
Tolylacetaldehyd $C_9H_{10}O$.
Triazolonthiole s. Dithiokohlensäure.
Trioxybenzonaphtyridin $C_{12}H_8O_3N_2$.
Trioxynaphtalin $C_{10}H_8O_3$.
Trioxypyridin $C_5H_5O_3N$.
Triphenyl-2,4,6-pyranol-2 $C_{23}H_{18}O_2$.
Triphenyl-2,4,6-pyridin $C_{23}H_{17}N$.
Triphenyl-2,4,6-pyrylchlorid $C_{23}H_{17}OCl$.

Umlagerungen, U. von Hydrazonen (M. Busch) **93**, 72.
Urmaß, über das Kaliumdichromat als U. (G. Bruhns) **93**, 73, 312.
Usnetinsäure $C_{24}H_{28}O_8$.

Valenz, die Affinitätsabsättigung der Haupt- u. Neben-V.en in den Verbindungen höherer Ordnung (J. V. Dubsky) II. Mitteilung **93**, 142; s. a. Ringäquivalenz.
Valenzzentren, über V. (O. Hinsberg) **94**, 179.
Vanillin s. Dehydrodivanillin.
Vanillinsäure s. Dehydrovanillinsäure.
Verseifung, Wasserstoffsuperoxyd als V.-smittel (J. V. Dubsky) **93**, 137.
Vinyltrimethylen s. Kohlenwasserstoffe.

Wasserstoffsuperoxyd, W. als Verseifungsmittel (J. V. Dubsky) **93**, 137.
Wismut s. Xanthogensäure.

Xanthogensäure, Salze der Methyl-X. u. deren Pyridinanlagerungsprodukte (J. V. Dubsky) **93**, 145; das Salz mit Kupfer 145; mit Nickel 146; mit Zink 148; mit Quecksilber 150; mit Eisen 151; mit Kobalt 152; mit Chrom 153; mit Wismut 154; mit Blei 156. Versuche zur Anlagerung von Pyridin an die Salze der Äthyl-X. 157; Versuch mit Kupfersalz 157; mit Nickelsalz 157; mit Baryumsalz 158; mit Wismutsalz 158; mit Zinksalz 159. Anlagerung von Ammoniak an Salze der X. 159.
Xylylmalonsäure $C_{11}H_{12}O_4$.
Xylylmethylendiurethan $C_{13}H_{22}O_4N_2$.

Zink s. Xanthogensäure.

Formelregister.

C_1-Gruppe.

CH_2OS_2 Dithiokohlensäure, stereochemische Studien an Hydrazonen von Estern der D. (M. Busch) **93**, 25; Diphenylsemicarbazone von Estern der D. 32; Diphenylcarbazon des Methylbenzylesters 33; des Benzyl-Methylesters 34; des Benzyl-p-nitrobenzylesters 35; des Äthyl-p-nitrobenzylesters 37; des Methyl-o-nitrobenzylesters 38; des o-Nitrobenzyl- und p-Nitrobenzylesters 40; des Methylpikrylesters 42; des Methylenesters 43; des Methylacetäthylesters 46; des Essigesters 48. — Benzoylhydrazone gemischter Ester der D. 49, 53. Benzoylhydrazon des Methyläthylesters 54; des Methylbenzylesters 55; des p-Nitrobenzylesters 56. — Über Alkylidenhydrazone von gemischten Estern der D. 59, 67; Benzalhydrazone des Methylbenzylesters der D. 67; m-Nitrobenzalhydrazon des Methyläthyl- u. des Methylbenzylesters der D. 68, 69; Benzalhydrazone des Methyl-p-nitrobenzylesters der D. 69. — Semicarbazone gemischter Ester der D. 343; Methylester der Semicarbazid-D. 343; Benzylester 344; p-Nitrobenzylester 345; Semicarbazon des p-Nitrobenzylesters der D. 346; des Methylbenzylesters 347; des Benzylmethylesters 348; des Methyl-p-nitrobenzylesters 349; des p-Nitrobenzylmethylesters 349; Phenylsemicarbazone von Estern der D. 352; Methylester u. Benzylester der D. 352; Phenylsemicarbazon des Methylbenzylesters der D. 353; des Benzyl-Methylesters 353. — Derivate der Thiosemicarbazid-D. 354; S-Methylthiosemicarbazon des Dimethylesters der D. 358; Methylester u. Benzylester der Phenylthiosemicarbazid-D. 360.

CH_3NS_2 Dithiocarbaminsäure, Kaliumsalz u. Methylester der D. (M. Busch) **93**, 58.

CH_4N_2S Sulfoharnstoff, Darst. von s-Di-o-tolyl-S. (B. Rassow u. E. Reim) **93**, 225.

$CH_4N_2S_2$ Dithiocarbazinsäure, Essigester der Phenyl-D. (M. Busch) **93**, 47; Kaliumsalz der D. (M. Busch) **93**, 59; Methylester der D. 60; Benzylester u. p-Nitrobenzylester der D. 61; Ester der Alkyliden-D. 62; Methylester der Benzal-D. 63; Benzylester u. p-Nitrobenzylester der Benzal-D. 64; Methylester der Anisal-D. 64; Methyl-, Äthyl- u. Benzylester der m-Nitrobenzal-D. 65, 66; Chlorhydrat des Methylesters der D. 354.

C_2-Gruppe.

C_2H_3N Acetonitril, Darstellung von α-Phenylamino-o-nitrophenyl-A. (R. von Walther u. R. Hübner) **93**, 121; α-Phenylamino-o-oxyphenyl-A. 122; α-Phenylaminophenyl-A. 123; p-Tolylamino-o-nitrophenyl-A. 124.

C_2H_4O Acetaldehyd, A. aus Methylmalonsäurediazid (Th. Curtius u. W. Cäsar) **94**, 303.

— 2 III —

$C_2H_2N_2S_2$ Thiobiazoldithiol, Monomethyläther des Th. (M. Busch) **93**, 355; Disulfid 355; Dimethyläther 355; Methyl-p-nitrobenzyläther 356.

C_3-Gruppe.

$C_3H_4O_4$ Malonsäure, Hydrazid u. Azid der Methyl- u. Isoamyl-M. (Th. Curtius) **94**, 299; Dihydrazid der Dimethyl- u. der Methylbenzyl-M. 309; Dihydrazid u. Azid der Äthyl-M. 309; Hydrazid u. Azid der Benzyl-M. 323; Hydrazid u. Azid der m-Xylyl-M. 331.

$C_3H_4N_2$ Glyoxalin, Darstellung von 3-Phenyl-4-dimethyl-2,5-dioxo-G. (R. von Walther u. R. Hübner) **93**, 135.

C_3H_5N Propionsäurenitril, Darstellung von α-Phenylamino-P. (R. von Walther u. R. Hübner) **93**, 123; α-Phenylamino-α-äthyl-P. 125.

C_3H_6O Propionaldehyd, Pr. aus Propylidendiurethan (Th. Curtius u. H. Rechnitz) **94**, 313; Darstellung des Propionaldazins 315; Überführung des letzteren in den Körper $C_{24}H_{42}N_6$ 320.

$C_3H_6N_2$ Pyrazolin, Darstellung von 4-Methyl-5-äthyl-P. (Th. Curtius u. H. Rechnitz) **94**, 317.

— 3 III —

$C_3H_5N_3S_2$ Aminothiobiazolthiomethan, Darstellung von A. (M. Busch) **93**, 357.

C_4-Gruppe.

C_4H_4S Thiophen, Th. u. der Begriff der Ringäquivalenz (O. Hinsberg) **93**, 302.

C_4H_6O Ketotetramethylen (Cyclobutanon), Darstellung von K. (Th. Curtius u. G. Grandel) **94**, 359; Phenylhydrazon u. Semicarbazon des K.s 361, 362.

$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure, Dihydrazid der B. (Th. Curtius u. H. Thiemann) **94**, 381.

Methylmalonsäure, Dihydrazid der M. (Th. Curtius u. W. Cäsar) **94**, 299; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal u. Diacetonverbindung 301, 302; Diazid der M. 302; Dianilid u. Di-p-toluidid der M. 302, 303; Acetaldehyd aus dem Diazid der M. 303; Dihydrazid der Di-M. 308.

C_4H_7N Butyronitril, Darstellung von α-Phenylamino-α-äthyl-n-B. (R. von Walther u. R. Hübner) **93**, 126; α-Phenylaminoiso-B. 126; Nitrosophenyliminoiso-B. 129.

— 4 III —

$C_4H_7O_3N$ Acetursäure, Äthylester der A. (Th. Curtius) **94**, 116; Hydrazid 117; Acetonderivat des letzteren 117; Versuche zur Darstellung von Aceturazid 118.

C_4H_9ON Buttersäureamid, Darstellung von α-Phenylaminoiso-B. (R. von Walther u. R. Hübner) **93**, 130; Nitroso-α-phenyliso-B. 131; α-asy-Phenylhydrazinoiso-B. 132; α-(Benzylidenphenylhydrazino)-Iso-B. 134; α-(o-Oxybenzylidenphenylhydrazino)-Iso-B. 134; α-(Benzoylphenylhydrazino)-Iso-B. 135; α-p-Benzolazophenylamino-Iso-B. 136.

C_5-Gruppe.

C_5H_8 Methylencyklobutan, die beiden Kohlenwasserstoffe Gustavsons: Vinyltrimethylen u. Äthylidentrimethylen erwiesen als zwei Isomere, nämlich M. u. Methylcyklobuten (O. Philipow) **93**, 182.

— 5 II —

C_5H_5N Pyridin, methylxanthogensaure Salze u. deren P.-anlagerungsprodukte (J. V. Dubsky) **93**, 145; Versuche zur Anlagerung von P. an die Salze der Äthylxanthogensäure 157; Darstellung von 2,3,5-Tribrom-P. (O. Fischer) **93**, 372; 3,5-Dibrom-2-amino-P. 373; Salze dessen 374; 3,5-Dibrom-2-acetylamino-P. 374; 3,5-Dibrom-2-benzoylamino-P. 375; Oxybenzal-2-amino-3,5-Dibrom-P. 375. — Über einige Derivate des P.s 387; Mono- u. Dichlor-P. 390; Kondensation von Amino-P. mit Aldehyden 391; Benzol-2-imido-1-methyl-1,2-dihydro-P. 394; 1-Oxybenzol-2,2′-imido-1′,2′-dihydro-P. 395; 1-Methoxybenzol-2,2′-amino-P. 396; 1-Oxybenzol-2,2′-imido-1′-methyl-1′,2′-dihydro-P. 397; 1-Methoxybenzol-2,2′-methylamino-P. 398; 1-Oxybenzol-2,2′-methylamino-P. 398; Darstellung von Triphenyl-2,4,6-P. (W. Dilthey) **94**, 71; Methyl-4-diphenyl-2,6-P. 74.

$C_5H_6O_6$ Äthantricarbonsäure, Triazid der Ä. (Th. Curtius u. H. Thiemann) **94**, 380; Trianilid u. Tri-p-toluidid der Ä. 380, 381.

$C_5H_8O_2$ Glutardialdehyd, Darstellung von Gl. (Th. Curtius u. G. Grandel) **94**, 349.

$C_5H_8O_4$ Äthylmalonsäure, Dihydrazid der Ä. (Th. Curtius u. H. Rechnitz) **94**, 309; dessen Dihydrochlorid, Dipikrat, Dibenzal- u. Di-o-oxybenzalverbindung 310, 311; Diazid der Ä. 312; Dianilid u. Di-p-toluidid der Ä. 313.

— 5 III —

C_5H_5ON Pyridon, Darstellung des N-Methyl-α-P.s u. einiger N-Methylchinolone auf elektrolytischem Wege nebst einigen Derivaten des P.s (O. Fischer) **93**, 363.

$C_5H_5O_3N$ Trioxypyridin, Darstellung von T. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) **94**, 203; Natriumsalz des T. 204; Diacetyl-T. 204.

$C_5H_6O_2N_2$ Glutazin, Darstellung von Gl. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) **94**, 203.

C_6-Gruppe.

$C_6H_6O_2$ Dioxybenzol, Darstellung von Trisazobenzol-1,6-D. (O. Fischer) **94**, 12.

$C_6H_6O_8$ Äthantetracarbonsäure, Tetrahydrazid der Ä. (Th. Curtius u. H. Thiemann) **94**, 364; Tetrahydrochlorid, Tetrabenzal-, Tetra-o-oxybenzal- u. Tetraacetonverbindung des Hydrazids 365, 366; Tetraazid der Ä. 367; Tetraanilid u. Tetra-p-toluidid der Ä. 368; Tetraazid u. Wasser, Bildung von Glyoxal 370; Trihydrazid der Ä. 370; dessen Monodiammoniumsalz 370; Triaceton- u. Tribenzalverbindung u. Trihydrochlorid 373; Dihydrazid der Ä. 373; dessen

Dikalium-, Bis-Diammonium- u. Bis-Ammoniumsalz 375; Hydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal- u. Diacetonverbindung 376, 377; Tetraacetylverbindung 378; Diimid der Ä. 378; dessen Disilbersalz 379.

$C_6H_8O_4$ Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure, Ester der T. (Th. Curtius u. G. Grandel) **94**, 339, 342; Dihydrazid der T. 350; dessen Dihydrochlorid, Platinchlorürdoppelsalz, Dipikrat, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal- u. Diacetonverbindung 351, 352, 353; Diamid der T. 353; Diazid 354; Dianilid u. Di-p-toluid 356; Diazid u. Wasser 357; Diazid u. Alkohol 358.

$C_6H_{10}O_5$ Lichenin, Darstellung von L. (O. Hesse) **94**, 246, 262.

$C_6H_{12}O$ Isoamylformaldehyd, I. aus Isoamylmalonsäurediazid (Th. Curtius u. W. Cäsar) **94**, 307; Benzhydrazon des I.s 307.

— 6 III —

C_6H_7ON N-Methyl-α-pyridon, Darstellung des N-M.s u. einiger N-Methylchinolone auf elektrolytischem Wege nebst einigen Derivaten des Pyridons (O. Fischer) **93**, 363; Darstellung des N-M.s 363; pikrinsaures N-M. 367; salzsaures u. bromwasserstoffsaures N-M. 367, 368; Pikrolonat 368; styphninsaures N-M. 368; Hydrochinonverbindung des N-M.s 368; p-Nitrophenolverbindung 369; Mononitro-N-M. 369; 3,5-Dichlor-N-M. 371.

— 6 IV —

$C_6H_7O_3NS_2$ Aminothiophenolsulfosäure, Darstellung von A. (B. Rassow u. W. Döhle) **93**, 202; Reduktion der A. 203; Darstellung der Methyl-A. 207; Disulfid der Methyl-A. 208; Reduktion der Methyl-A. 209.

C_7-Gruppe.

C_7H_5NS Benzothiazol, über neue Derivate des B.s (B. Rassow u. W. Döhle) **93**, 184; Darstellung des B.s 197; Anilido- u. Merkapto-B. 198; die Sulfosäuren des B.s 199; Spaltung derselben 202; Sulfosäure des Iso-μ-methyl-B.s 209; Spaltung derselben 211; Oxydation der Sulfosäure 212; Iso-μ-methyl-B. u. Kaliumhydroxyd 213.

$C_7H_{12}O_2N_4$ Pentan-1,1,5,5-diharnstoff, Darstellung von P. (Th. Curtius u. G. Grandel) **94**, 348.

— 7 IV —

$C_7H_9O_3NS$ Methylaminobenzolsulfosäure, Darstellung der p-M. (B Rassow u. W. Döhle) **93**, 209.

$C_7H_9O_3NS_2$ Methylaminothiophenolsulfosäure, Darstellung der M. (B. Rassow u. W. Döhle) **93**, 207; Disulfid der M. 208; Reduktion der M. 209.

C_8-Gruppe.

C_8H_8O Phenylacetaldehyd, Darstellung von Ph. (Th. Curtius u. O. E. Mott) **94**, 329; Benzhydrazon u. m-Nitrobenzhydrazon des Ph.s 331.

Acetophenon, Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. Eisenchlorid auf p-Methoxy-A. (W. Dilthey) **94**, 75; Biphenylenhydrazon des A. (A. V. Blom) **94**, 84.

$C_8H_{11}N$ Dimethylanilin, Einwirkung von Schwefel auf D. (B. Rassow u. E. Reim) **93**, 197.

$C_8H_{14}O_4$ Isoamylmalonsäure, Dihydrazid der I. (Th. Curtius u. W. Cäsar) **94**, 304; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal- u. Di-o-oxybenzalverbindung 305; Diazid der I. 306; Dianilid der I. 306; Isoamylformaldehyd aus dem Diazid der I. 307.

— 8 III —

C_8H_7NS Iso-μ-methylbenzothiazol, Sulfosäure des I.s (B. Rassow u. W. Döhle) **93**, 209; Spaltung derselben 211; Oxydation der Sulfosäure 212; I. u. Kaliumhydroxyd 213.

Toluthiazol, neue Derivate des o- u. p-T.s (B. Rassow u. E. Reim) **93**, 214; Darstellung des o-T.s 221; Sulfosäure des o-T.s 225; Darstellung des p-T.s 226; Quecksilberchloriddoppelsalz des p-T.s 228; Jodmethylat des p-T.s 229; Sulfonsäure des p-T.s 229.

$C_8H_7NS_2$ Benzothiazolmethensulfid, Darstellung des B.s (B. Rassow u. W. Döhle) **93**, 197; Derivate u. Abbau des B.s 204; Oxydation des B.s 205; Sulfosäure des B.s 207; Spaltung derselben 207; Einwirkung von Salpetersäure auf die Sulfosäure 209.

$C_8H_7N_3S_2$ Anilinothiobiazolthiol, Benzyläther des A.s (M. Busch) **93**, 361.

— 8 IV —

$C_8H_8ON_2S_2$ Benzoyldithiocarbazinsäure, Kaliumsalz der B. (M. Busch) **93**, 49; Ester der B. 49; Methylester 50; Äthylester 51; Benzylester 51; Hydrazon 52; p-Nitrobenzylester 52; Hydrazon 53.

$C_8H_{11}O_3NS$ Methyl-p-toluidinsulfosäure, Natriumsalz der Mono-M. (B. Rassow u. E. Reim) **93**, 248.

C_9-Gruppe.

C_9H_7N Chinolin, Darstellung u. Eigenschaften der α-Halogenderivate des Ch.s u. Tolu-Ch.s (O. Fischer) **93**, 378; α-Chlor-Ch. 379; 2-Chlor- u. 2-Brom-6-methyl-Ch. aus N-Methyl-p-toluchinolon 379; 6-Nitro-2-chlor-Ch. aus 6-Nitro-n-methylchinolon 381; über den Einfluß der Nitrogruppe in den α-Halogen-Ch.en auf deren Reaktionsfähigkeit 382; 5-Nitro- u. 8-Nitro-2-amino-Ch. 384; Acetyl- u. Benzoylderivat des letzteren 385, 386; 6-Nitro-2-amino-Ch. 386. — Über einige Derivate des Ch.s 387; 1-Methoxybenzol-2,2′-amino-Ch. 399; 1-Oxybenzol-2,2′-imido-1′-methyl-1′,2′-dihydro-Ch. 400.

$C_9H_{10}O$ m-Tolylacetaldehyd, Darstellung von m-T. aus m-Xylylmethylendiurethan (Th. Curtius u. C. Marangolo) **94**, 337; Benzhydrazon u. m-Nitrobenzhydrazon des m-T.s 339.

$C_9H_{12}O_8$ Pentan-1,1,5,5-tetracarbonsäure, Ester der P. (Th. Curtius u. G. Grandel) **94**, 339; Tetrahydrazid der P. 343; dessen Tetrahydrochlorid, Platinchlorürdoppelsalz u. Tetrabenzalverbindung 344, 345; Tetraamid der P. 345; Tetraazid der P. 346; Tetraanilid der P. 347.

$C_9H_{13}N$ Dimethyltoluidin, Einwirkung von Schwefel auf Dimethyl-o-toluidin (B. Rassow u. E. Reim) **93**, 221; auf Dimethyl-p-toluidin 226.

— 9 III —

C_9H_7ON Kynurin, Darstellung von K. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) **94**, 222.

$C_9H_7O_5N$ Oxalylanthranilsäure (Kynursäure), Darstellung der O. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) **94**, 222.

$C_9H_8O_2N_2$ Hippenylisocyanat, Anlagerung von H. an Glycinester (Th. Curtius) **94**, 93; Anlagerung von H. u. p-Brom-H. an l-Asparaginsäureester 97.

$C_9H_8O_5N_2$ Nitrohippursäure, Äthylester der p-N. (Th. Curtius) **94**, 129; Äthylester der o-N. 130; Hydrazid der p-N. 130; Benzal- u. Acetonderivat des Hydrazids 131; Azid der p-N. 131.

$C_9H_9O_2N$ Hippursäure, Äthylester der p-Brom-H. (Th. Curtius) **94**, 114. S. a. Nitro-H.

C_9H_9NS Iso-μ-methyl-p-toluthiazol, Darstellung von I. (B. Rassow u. E. Reim) **93**, 235; Sulfat des I.s 236; Chlorhydrat des I.s 237; Isolierung des Natriumsalzes des I.s (Formylform) 238; Isolierung des I.s 239; Silbersalz der Formylform des I.s 240; Oxydation des Baryumsalzes der Formylform des I.s zu Formylmethyl-p-toluid-o-sulfosäure 242; Darstellung der Sulfosäure des I.s 244; Quecksilberdoppelsalz der Sulfosäure 245; Kaliumsalz der Sulfosäure 245; Einführung einer zweiten negativen Gruppe in die Sulfosäure 246; Oxydation des Baryumsalzes der Sulfosäure 247.

$C_9H_9NS_2$ Toluthiazolmethensulfid, Darstellung von p-T. (B. Rassow u. E. Reim) **93**, 230; Jodmethylat des p-T.s 231; Oxydation von p-T. 232; Perjodid des p-T.s 232; Sulfosäure des p-T.s 233; Oxydation der Sulfosäure 234; Einwirkung konz. Salpetersäure auf p-T. 235.

$C_9H_{18}O_4N_2$ Propylidendiurethan, Darstellung von P. (Th. Curtius u. H. Rechnitz) **94**, 313; Propionaldehyd aus P. 313; Versuch, aus dem Urethan Propylidendiamin bzw. Propylidenimin zu isolieren 315.

— 9 IV —

C_9H_6ONBr 4-Oxy-3-bromchinolin, Darstellung von 4-O. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) **94**, 226.
Niementowski u. E. Sucharda) **94**, 226.

$C_9H_{11}O_7NS_2$ Formylmethyl-p-toluidindisulfosäure, Baryumsalz der F. (B. Rassow u. E. Reim) **93**, 248.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_6O_2$ Naphtochinon, Darstellung von 6-Oxy-1,4-N. (O. Fischer) **94**, 7.

$C_{10}H_8O$ Naphtol, 5-Methoxy-1-N. (O. Fischer) **94**, 15; 5-Methoxy-1-acetyl- u. chloracetyl-N. 16; 5-Methoxybenzoyl- u. 2-nitroso-N. 17; 5-Methoxy-2-amino-1-N. 18; 5-Methoxybenzolazo- u. bisbenzolazo-N. 20.

$C_{10}H_8O_2$ Dioxynaphtalin, Untersuchungen über einige D.e (O. Fischer) **94**, 1; Beiträge zur Kenntnis des 1,6-D.s 1; Dibenzoyl-1,6-D. 2; Methyl- u. Äthylderivat des D.s 2; 4-Nitroso-1,6-D. 4; Diacetylderivat u. 2-Aminoderivat des Nitrosokörpers 4, 5; Triacetyl-2-amino-1,6-D. 5; 4-Nitroso-1,6-D. 7; 4-Amino-1,6-D. 7; Azofarbstoffe des 1,6-D.s 9; 4-Benzolazo-1,6-D. 10; Bisazobenzol-1,6-D. 11; Trisazobenzolderivat 12. — Beiträge zur Kenntnis des 1,5-D.s 13; Acetylderivat des 1,5-Dichlor-D.s 13; Dibenzoyl-1,5-D. 14; Methoxy- u. Äthoxyderivat des 1,5-D.s 14; Monomethyläther des D.s 15; Dioxim des 5-Methoxy-1,2-D.s 18; An-

hydrid des letzteren 19; 1,5-Monomethyl-D. als Azokomponente 19; Bisazofarbstoff 20; Einwirkung von salpetriger Säure auf 1,5-D. 21; 2-Nitroso-1,5-D. 21; 4-Benzolazo- u. 4-p-Nitrobenzolazo-1,5-D. 22; über den Monomethyläther des 2,7-D.s 24; Monomethyl-2-D. als Azokomponente 33; über den Dimethyläther des 2,7-D.s 34.

$C_{10}H_8O_3$ Trioxynaphtalin, Darstellung von 1,4,6-Tr. (O. Fischer) 94, 8; Acetylderivat des T.s 9.

$C_{10}H_9N_3$ Dipyridylamin, Darstellung von 2,2′-D. (O. Fischer) 93, 392; Chloral-D. 391; Benzal- u. o-Oxybenzal-D. 392.

$C_{10}H_{10}O_4$ Benzylmalonsäure, Dihydrazid der B. (Th. Curtius u. O.E. Mott) 94, 323; dessen Dihydrochlorid u. Dibenzalverbindung 324; sekundäres B.-hydrazid 325; Diazid der B. 327; Dianilid der B. 328; Diurethan aus dem Azid 328.

$C_{10}H_{10}N_2$ Diaminonaphtalin, Darstellung von 1,8-Dinitro-2,7-D. (O. Fischer) 94, 46; Diacetyl-, Dibenzoyl- u. Dimethylderivat des 1,8-Dinitro-2,7-D.s 47.

Naphtylendiamin, 7-Methoxy-1,2-methenyl-N. (O. Fischer) 94, 31; 7-Oxy-1,2-methenyl-N. 32.

$C_{10}H_{14}O$ Carvon, C.-studien (A. Müller) 93, 10; Carvacrol aus C. 18; 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2′-on aus C. 18; Carvenon aus Dihydro-C. 21.

Carvacrol, C. aus Carvon (A. Müller) 93, 18; C. aus 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on 21.

$C_{10}H_{16}O$ Dihydrocarvon, Carvenon aus D. (A. Müller) 93, 21; 8-Chlor-Terpan-2-on aus D. 22.

Carvenon, C. aus Dihydrocarvon (A. Müller) 93, 21; C. aus 8-Chlor-Terpan-2-on 24.

— 10 III —

$C_{10}H_7O_3N$ Kynurensäure, Synthese des 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridins u. dessen Überführung in K. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) 94, 193; Amid der K. 219; Überführung des Amids in K. 221.

$C_{10}H_9ON$ 4-Oxychinaldin, Darstellung von 4-O. aus Trioxybenzonaphtyridin (St. von Niementowski u. E. Sucharda) 94, 213.

$C_{10}H_{15}OCl$ 8-Chlor-Δ^6-Terpen-2-on aus Carvon (A. Müller) 93, 18; Phenylhydrazon dess. u. Semicarbazon 20; Carvacrol aus 8-Chl. 21.

$C_{10}H_{17}OCl$ 8-Chlor-Terpan-2-on aus Dihydrocarvon (A. Müller) 93, 22; Phenylhydrazon u. Semicarbazon des 8-Chl.s 23; Carvenon aus 8-Chl.24.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{10}O_3$ Methoxynaphtalin, Darstellung von 2-Acetoxy-7-M. (O. Fischer) 94, 24; Benzoyloxy-7-M. 25; 2-Chloracetoxy-7-M. 25; 1-Nitroso-2-oxy-7-M. 25; Dioxim des 7-M.s 26; Anhydrid des Dioxims 26; 1-Nitroso-2-amino-7-M. 28; 1-Nitroso-2-methylamino-7-M. 28; 1-Nitroso-2-äthylamino-7-M. 30; 1-Benzolazo- u. 1-p-Nitrobenzolazo-2-oxy-7-M. 33, 34; 1-Nitro-2-amino-7-M. 38; 1-Nitro-2-acetamino-7-M. 39; 1-Nitro-2-benzoylamino-7-M. 39; 1-Nitro-2-benzalamino-7-M. 40; 1-Nitro-2-methylamino-7-M. 40; 1,2-Diamino-7-M. 42.

$C_{11}H_{12}O_4$ m-Xylylmalonsäure, Dihydrazid der m-X. (Th. Curtius u. C. Marangolo) **94**, 331; dessen Dihydrochlorid, Dibenzal-, Di-o-oxybenzal-, Diaceton- u. Dibenzophenonverbindung 333; sekundäres Hydrazid der m-X. 334; Diazid der m-X. 335; Dianilid u. Di-p-toluidid der m-X. 335, 336.

— 11 III —

$C_{11}H_7O_5N$ 4-Oxychinolin-2,3-dicarbonsäure, Imid der 4-O. (St. von Niementowski u. E. Sucharda) **94**, 215; Amid der 4-O. 217; Bromderivat der 4-O. 225.

$C_{11}H_{11}O_2N$ 6-Methoxy-N-methylchinolon, Darstellung von 6-M. (O. Fischer) **93**, 377.

$C_{11}H_{11}O_3N_3$ Glycylhippenylisocyanat, Anlagerung von Gl. an Säureamide u. Glycinester (Th. Curtius) **94**, 120; Darstellung von Gl. 120; Überführung in den Diglycylhippenyl-Harnstoff 121; Benzoyl- u. Acetylderivat des Harnstoffs 122.

$C_{11}H_{11}O_6N_3$ Nitrohippurylaminoessigsäure, Äthylester der p-N. (Th. Curtius) **94**, 132; Hydrazid der p-N. 133; Benzalderivat des Hydrazids 133; Azid der p-N. 134.

$C_{11}H_{13}O_4N_3$ Hippenylureidoessigsäure, Äthylester der H. (Th. Curtius) **94**, 93; Hydrazid der H. 94; Benzalderivat des Hydrazids 96; Azid der H. 96; Glycyl-H. 125.

Glycylhippenylcarbaminsäure, Äthylester der Gl. (Th. Curtius) **94**, 122.

$C_{11}H_{14}O_2S_2$ Phenyldithiocarbazinsäureessigester, Darstellung von Ph. (M. Busch) **93**, 47.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_9N$ Carbazol, Darstellung von N-Nitroso-C. (A. V. Blom) **94**, 78.

$C_{12}H_{10}N_2$ Biphenylenhydrazin, zur Kenntnis der Hydrazone des B.s (A. V. Blom) **94**, 77; Darstellung von B. 78; Acetyl-B. 79.

$C_{12}H_{12}O_2$ Dimethoxynaphtalin, über 2,7-D. (O. Fischer) **94**, 34; 1-Nitro-2,7-D. 35; 1-Amino-2,7-D. 36; 1-Acetamino-2,7-D. 37; 1-Benzoylamino-2,7-D. 37; Trinitro-2,7-D. 41; 1,8-Dinitro-2,7-D. 44; Diamino-2,7-D. 45.

$C_{12}H_{20}O_{10}$ Lichenoin, Darstellung von L. (O. Hesse) **94**, 264.

$C_{12}H_{22}O_{11}$ Lichenidin, Darstellung von l-L. (O. Hesse) **94**, 247; d-L. 264.

— 12 III —

$C_{12}H_8O_3N_2$ 1,3,10-Trioxybenzo-2,5-naphtyridin, Synthese des 1,3-10-T. u. dessen Überführung in Kynurensäure (St. von Niementowski u. E. Sucharda) **94**, 193; Darstellung des 1,3,10-Tr. 205; Chlorhydrat 207; Kaliumsalz 208; Monoacetylderivat 208; Dibenzoylderivate 209; 4-Nitrobenzolazo-T. 211; Sulfosäure des T. 213; Aufspaltung des T. 213; Oxydation des T. mit Kaliumpermanganat 215.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{15}O_4N_5$ Hippenylureido-N-aminosuccinimid, Darstellung von H. (Th. Curtius) **94**, 105; Benzalderivat 106.

$C_{13}H_{15}O_6N_3$ Hippenylureidobernsteinsäure, Darstellung von H. (Th. Curtius) **94**, 100; Dimethylester der H. 97; Diäthylester 98; Salze 101; Dihydrazid 102; Dibenzalderivat des letzteren 103; Di-o-oxybenzal-, Diaceton- u. Dibenzoylderivat des

Hydrazids 104; Diazid der H. 107; Diisocyanat aus dem Diazid 108; Diazid u. Äthylalkohol 109; Diazid u. Anilin 110; Diazid u. p-Toluidin 112; Diisocyanat aus dem Diazid u. l-Asparaginsäurediäthylester 113; Diäthylester der p-Brom-H. 114; Dihydrazid der p-Brom-H. 115.

$C_{13}H_{16}O_4N_4$ Glycylhippenylureidoessigsäure, Darstellung der Gl. (Th. Curtius) 94, 125; Äthylester der Gl. 124; Salze 125, 126; Hydrolyse der Gl. 126; Amid der Gl. 127; Hydrazid 127; Benzalderivat des Hydrazids 128; Azid der Gl. 128.

— 13 IV —

$C_{13}H_{10}ON_4S_2$ β-Naphtolazothiobiazolthiomethan (M. Busch) 93, 358.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{20}O_4N_2$ Benzylmethylendiurethan, Darstellung von B. (Th. Curtius u. O. E. Mott) 94, 328; Überführung des B.s in Phenylacetaldehyd 329.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{22}O_4N_2$ m-Xylylmethylendiurethan, Darstellung von m-X. (Th. Curtius u. C. Marangolo) 94, 336; Überführung des m-X.s in m-Tolylacetaldehyd 337.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{14}O_6$ Dehydrodivanillin, über D. (K. Elbs u. H. Lerch) 93, 1; Darstellung von D. mittelst Persulfat 2; Dimethyläther des D.s 3; Diphenylhydrazon des letzteren 4; Diacetylderivat des D.s 4; Oxydation des letzteren zur Säure 4; Diacetonyldiacetyl-D. 5; Di-Bromphenylhydrazon des letzteren 6; Dimethyläther des Dinitro-D.s 7; Dinitrodiacetyl-D. 7; Überführung des letzteren in ein Dianthranil 8.

$C_{16}H_{14}O_8$ Dehydrodivanillinsäure, Darstellung der D. (K. Elbs u. H. Lerch) 93, 5; Diacetyl-D. 4; Dinitrodiacetyl-D. 9.

— 16 IV —

$C_{16}H_{13}O_2N_3S$ Diphenyltriazolonthioessigsäure, Äthylester der D. (M. Busch) 93, 47.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{16}O_4$ Dihydrooxycodeon, Darstellung von D. (M. Freund u. E. Speyer) 94, 170; Oxim 171.

$C_{17}H_{20}O_4$ Tetrahydro-7-oxythebaon, Darstellung von T. (M. Freund u. E. Speyer) 94, 177.

— 17 III —

$C_{17}H_{32}O_8N_4$ Pentan-1,1,5,5-tetraurethan, Darstellung von P. (Th. Curtius u. G. Grandel) 94, 349; Überführung des P.s in Glutardialdehyd 349.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{30}O_5$ Lichesterinsäure, Darstellung der Proto-α-L. (O. Hesse) 94, 249; Darstellung der α-L. 252; Proto-L. 254; Di-L. 258; Para-L. 259.

— 18 III —

$C_{19}H_{13}OCl$ Methyl-4-diphenyl-2,6-pyrylchlorid, Darstellung von M. (W. Dilthey) **94**, 73; Eisenchloriddoppelsalz des M. 72; Einwirkung von Ammoniak auf das Eisensalz 74.

$C_{18}H_{19}O_4N$ Oxycodeinon, über die Umwandlung von Thebain in O. u. dessen Derivate (M. Freund u. E. Speyer) **94**, 135; Darstellung von O. 156; Oxim des O.s 158; Jodmethylat 159; Jodmethylat von des-N-Methyl-O. 159; Acetyl-O. 160; Oxim des letzteren 159; Cyannor-O. 161; Benzoyl-O. 161; O.-oxydpikrat 162; Dihydro-O. 166.

$C_{18}H_{21}O_4N$ Oxycodein, Darstellung von O. (M. Freund u. E. Speyer) **94**, 162; Monoacetyl-O. 163.

Oxythebainon, Chlorhydrat des O.s (M. Freund u. E. Speyer) **94**, 165; Oxim 166.

Dihydrooxycodeinon, Darstellung von D. (M. Freund u. E. Speyer) **94**, 166; Jodhydrat 167; Oximchlorhydrat 167; tautomeres D. 168; Phenylhydrazon des D.s 169; Jodmethylat 169; des-N-Methyl-D. 169; Oxim u. Jodmethylat des letzteren 170; Acetylderivat des D. 171; Oximchlorhydrat des letzteren 172; Benzoyl-D. 172.

$C_{18}H_{23}O_4N$ Dihydrooxythebainon, Darstellung von D. (M. Freund u. E. Speyer) **94**, 173; Oxim 174; Acetylderivat 175; Jodmethylat 175; des-N-Methyl-D. 175; Dihydro-des-N-Methyl-D. 176; Jodmethylat des letzteren 177; Methyläther-perchlorat des D. 178.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{14}N_2$ Benzalbiphenylenhydrazon, Darstellung von o-Nitro-B. (A. V. Blom) **94**, 80; o-Oxy-B. 81; o-Methoxy-B. 81; m-Oxy-B. 82; p-Oxy-B. 82; p-Oxy-m-methoxy-B. 83.

$C_{19}H_{24}O_6$ Olivetorinol, Darstellung von O. (O. Hesse) **94**, 230.

$C_{19}H_{28}O_4$ Olivetrolsäure, Darstellung der O. (O. Hesse) **94**, 231.

— 19 III —

$C_{19}H_{19}O_3N$ Dehydrothebain, Darstellung von D. (M. Freund u. E. Speyer) **94**, 164; Jodmethylat 165.

$C_{19}H_{21}O_3N$ Thebain, über die Umwandlung von Th. in Oxycodeinon u. dessen Derivate (M. Freund u. E. Speyer) **94**, 135; Dehydro-Th. 164.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{14}O_2$ β-Oxy-α,β-Naphtyläther, Darstellung des β-O.s (O. Hinsberg) **93**, 284.

$C_{20}H_{26}O_6$ Nivalsäure, Darstellung der N. (O. Hesse) **94**, 245.

— 20 III —

$C_{20}H_{12}O_3S$ Naphtoxthinsulfon, Darstellung des N.s (O. Hinsberg) **93**, 281.

$C_{20}H_{14}O_2S$ Naphtolsulfid, über β-N. u. Iso-β-N. (O. Hinsberg) **93**, 277; Silber- u. Zinksalz des Iso-β-N.s 277; Mono- u. Dimethyläther des Iso-β-N.s 278; die Isomerien des β-N.s u. seiner Derivate 305.

$C_{20}H_{14}O_4S$ Naphtolsulfon, über Darstellung des β-N.s (O. Hinsberg) **93**, 279; Übergang in Derivate des Naphtoxthins 281; Diacetyl-β-N. 283; Dimethyläther des β-N.s 283; Iso-β-N.

285; Mono- u. Dimethyläther des Isosulfons 286; Dibenzolsulfonyl-iso-β-N. 289; p-Nitrobenzoyl-iso-β-N. 290; erstes Anhydrid des Iso-β-N.s 290; p-Nitrophenylhydrazon des Anhydrids 294; zweites Anhydrid 296; zur Konstitution des Isosulfons 298.

$C_{20}H_{16}O_6N_2$ Diacetyldimethoxydehydrodianthranil, Darstellung von D. (K. Elbs u. H. Lerch) **93**, 8.

$C_{20}H_{19}O_3Cl$ Methyl-4-di-p-anisyl-2,6-pyrylchlorid, Darst. des Eisensalzes von M. (W. Dilthey) **94**, 75.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{16}O$ Phenyl-7-chalkon, Darstellung von Ph. (W. Dilthey u. E. Last) **94**, 50; Oxim, Phenylhydrazon u. Semicarbazon 51, 52.

$C_{21}H_{16}N_2$ Cinnamalbiphenylenhydrazon, Darstellung von C. (A. V. Blom) **94**, 83.

$C_{21}H_{26}O_7$ Olivetorsäure, Verhalten der O. zu Essigsäureanhydrid (O. Hesse) **94**, 228; Monoacetyl-O. 229; Verhalten der O. zu überhitztem Wasser 229.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{28}O_8N_4$ Äthantetraurethan, Darstellung von Ä. (Th. Curtius u. H. Thiemann) **94**, 369.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{17}N$ Triphenyl-2,4,6-pyridin, Darstellung von T. (W. Dilthey) **94**, 71.

$C_{23}H_{18}O_2$ Triphenyl-2,4,6-pyranol-2, Darstellung von T. (W. Dilthey) **94**, 67; Pikrat von T. 69; Verhalten des Pyranols gegen alkoholisches Kali 70; gegen Ammoniak 71; T. u. Semicarbazid 72.

$C_{23}H_{26}O_7$ Apoolivorsäure, Darstellung der A. (O. Hesse) **94**, 232.

$C_{23}H_{28}O_8$ Olivorsäure, Darstellung der O. (O. Hesse) **94**, 232.

— 23 III —

$C_{23}H_{17}OCl$ Triphenyl-2,4,6-pyrylchlorid, Darstellung des Eisensalzes von T. (W. Dilthey) **94**, 65.

$C_{23}H_{18}O_2N_2$ Benzal-Benzaldehydcyanhydrin-Acetal, über B. (Laurents „Benzimid") (M. Savelsberg) **93**, 271.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{24}O_7$ Lobarsäure, Darstellung der L. (O. Hesse) **94**, 236.

$C_{24}H_{26}O_6$ Usnetinsäure, Lacton der U. (O. Hesse) **94**, 237.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{19}ON_2$ Methoxy-1,2-naphtophenanthrazin, Darstellung von 7-M. (O. Fischer) **94**, 44.

$C_{25}H_{18}ON_2$ Methoxy-1,2-diphenylnaphtochinoxalin, Darstellung von 7-M. (O. Fischer) **94**, 43.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{24}O_{16}$ Salazinsäure, Darstellung der S. (O. Hesse) **94**, 239; Acetyl-S. 241.

Georg Westphal

Celle (Hannover)

Mechanisches Institut

(gegründet 1860)

Wagen und Gewichte

für

wissenschaftliche, chemische und technische Zwecke

in vorzüglicher Ausführung und allen Preislagen

Garantiert reine Reagenzien.

Spezielle Reagenzlösungen, Indikatoren, Farbstoffe usw., für analytische und mikroskopische Zwecke,

Reagenz-Papiere Flüssigkeiten von bestimmten Brechungsexponenten,

überhaupt

alle Chemikalien für Analyse und Technik

liefert

E. de Haën Chemische Fabrik „List" G. m. b. H.

in Seelze bei Hannover.

Saurefeste

Wandverkleidungen, Bodenbelege und Gefäße

aus in- und ausländischem

Hartgestein

liefert und montiert

Kreuzer & Böhringer, Lindenfels i. Odw.

W. Speerhase

vorm. Staudinger & Co., Gießen.

Deutschlands

ältestes Institut für Präzisionswagenbau.

Analysenwagen,

Prüfer- und technische Wagen.

Anerkannt erstklassiges Fabrikat.

Preisliste gratis.